Zur Kenntnis von Silylboranen, Silylboraten und verwandten Verbindungen

Werner Biffar

1981

Zur Kenntnis von Silylboranen, Silylboraten und verwandten Verbindungen

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

des

Fachbereichs Chemie und Pharmazie

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt

von

Werner Biffar

aus

Frankenthal/Pfalz

1981

1. Berichterstatter: Prof.Dr.H.Nöth

2. Berichterstatter: Prof.Dr.W.Beck

Tag der mündlichen Prüfung: 19. 2. 1981

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

DISSERTATIONS - UND FOTODRUCK FRANK GmbH
8000 München 2, Gabelsbergerstraße 15, Tel. 2809090

Wer üwer die Chemie will schreiwe,
Muß immer wissenschaftlich bleiwe,
Der derf kee Sprich un Spuchte mache,
Wo die Gelehrte driwer lache,

Der derf nor schreiwe, was a wohr is,
Was feschtsteht un was klipp un klor is,
Sunscht hot die Wissenschaft kee Wert
Un is gefälscht un ungelehrt.

Frei nach Paul Münch
"Die Pälzisch Weltgeschicht"

Christine

und

meiner Mutter

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 1977 bis August 1980 im Institut für Anorganische Chemie der Universität München unter der Leitung von

Herrn Professor Dr. Heinrich Nöth

durchgeführt. Ihm, als meinem Lehrer, möchte ich an dieser Stelle für seine Anleitung, wertvolle Anregungen und großzügige Unterstützung danken, die mir diese Arbeit ermöglichten.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Aufgabenstellung

1.1. Literaturübersicht zur Bor-M-Chemie 2
1.2. Aufgabenstellung 10

2. Umsetzungen bororganischer Verbindungen mit Trimethylsilyl-lithium

2.1. Einleitung 12
2.2. Reaktionen mit Organohalogenboranen 15
2.3. Reaktionen mit Organoalkoxyboranen 20
2.4. Reaktionen mit Organoalkylthioboranen 33
2.5. Reaktion mit 9-Trifluormethylsulfonato-9-BBN ... 35
2.6. Reaktionen mit Trialkylboranen 36
2.7. Reaktion mit 9-BBN 39
2.8. Eigenschaften der Trimethylsilylborate 41
2.9. Reaktionen der Trimethylsilylborate mit Elektrophilen 41
2.10. Massenspektroskopische Untersuchungen 43
2.11. Zusammenfassung - Vergleich der Reaktivität des Trimethylsilyl-lithiums mit Lithiumalkylen .. 53

3. Darstellung und neue Reaktionen der Amino- und Alkylthiotrimethylsilylborane

3.1. Einleitung 56
3.2. Darstellung elektronenreicher Trimethylsilylborane 57
1. Darstellung von Aminotrimethylsilylboranen 58
1.1. Bis(dimethylamino)trimethylsilylboran 58
1.2. Bis(trimethylsilyl)(dimethylamino)boran .. 59
1.2.1. Darstellung von Lithium-(dimethylamino)-tris(trimethylsilyl)borat 59
1.3. sym. Bis(dimethylamino)-bis(trimethylsilyl) diboran(4) 61
2. Darstellung von B-Trimethylsilyl-dithia-borolan 61
3. Darstellung von Alkoxytrimethylsilylboranen 62
3.1. Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)(dimethyl-amino)boran mit Methanol 63

3.3. Umsetzung von Alkylthio- und Alkoxytrimethylsilylboranen mit Lithiumalkylen 66

1. Umsetzung von B-Trimethylsilyl-dithiaborolan mit Lithiumalkylen 66

1.1. Umsetzung mit Methyl- und n-Butyllithium ... 66

1.2. Umsetzung mit tert.-Butyllithium 66

2. Umsetzung von Dimethoxy(trimethylsilyl)boran mit tert.-Butyllithium 67

3. Vergleich der Alkylierungsreaktionen mit tert.-Butyllithium 67

3.4. Umsetzung des Bis(dimethylamino)bis(trimethylsilyl) diboran(4) mit Halogenboranen 69

4. Umsetzung bororganischer Verbindungen mit Tris(trimethylsilyl)silyl-lithium

4.1. Einleitung 70

4.2. Reaktionen mit elektronenarmen Organohalogenboranen 73

1. Reaktionen mit Dialkylhalogenboranen 73

2. Reaktionen mit Di- und Trihalogenboranen 75

4.3. Reaktionen mit Alkoxy- und Alkylthioboranen 76

4.4. Reaktionen mit Alkylboranen 76

1. Reaktionen mit Trialkylboranen 76

2. Reaktion mit 9-BBN 77

4.5. Reaktionen mit elektronenreichen Halogenboranen 79

1. Reaktionen mit Dimethylaminochlorboranen 79

2. Methanolyse der Dimethylamino-tris(trimethylsilyl)silylborane 79

4.6. Zusammenfassung - Interpretation der Reaktionen von Tris(trimethylsilyl)silyl-lithium mit Organoboranen - Vergleich mit den Reaktionen von Trimethylsilyl-lithium 90

5. Umsetzung von Organoelement-lithium-Verbindungen der IV. Hauptgruppe mit Borwasserstoff

5.1. Einleitung 84

5.2. Reaktionen von Lithiumalkylen mit Borwasserstoff 86

5.3. Reaktionen der Organoelement-lithium-Verbindungen des Siliziums, Germaniums und Zinns mit Borwasserstoff 90

5.4. Zusammenfassung 92

6. Darstellung der Organoelement-lithium-Verbindungen des Siliziums, Germaniums und Zinns

6.1. Einleitung 94
6.2. Darstellung von Trimethylsilyl-lithium 95
6.3. Darstellung von Tris(trimethylsilyl)silyl-lithium-Etherat 96

7. NMR-spektroskopische Untersuchungen

7.1. Einleitung 98
7.2. Theoretische Betrachtungen 99
1. Chemische Verschiebungen 99
2. Kopplungen 102
7.3. Tetrakoordinierte Borverbindungen mit Wasserstoff und E^{IV}-Gruppenliganden 106
1. Chemische Verschiebungen 106
2. Kopplungen 125
2.1. Kopplungen über eine Bindung 125
2.2. Kopplungen über mehrere Bindungen 141
7.4. Dreifach koordinierte Borverbindungen mit E^{IV}-Gruppenliganden 152
1. ^{11}B-chemische Verschiebungen 152
2. ^{14}N und ^{17}O-chemische Verschiebungen 160
3. ^{13}C-chemische Verschiebungen 161

8. Experimenteller Teil

8.1. Allgemeine Arbeitstechnik 168
8.2. Spektroskopische Messungen und Rechnungen 168
8.3. Ausgangsverbindungen 169
8.4. Beschreibung der Versuche 172

9. Zusammenfassung der Ergebnisse

9.1. Bor-Silizium-Verbindungen 211
9.2. Organoelement-trihydridoborate 214
9.3. NMR-spektroskopische Untersuchungen 214

10. Literaturverzeichnis 217

Verwendete Abkürzungen

R, R'	Alkyl
X, Y	funktionelle Reste
E	Element der IV. Hauptgruppe des PSE
Me	Methyl
Et	Ethyl
^{n}But	n-Butyl
^{i}But	iso-Butyl
^{s}But	sec.-Butyl
^{t}But	tert.-Butyl
Tfl	Trifluormethylsulfonat
9-BBN	9-Bora-bicyclo[3.3.1]nonan
RT	Raumtemperatur
HV	Hochvakuum (10^{-3} Torr)
h	Stunden
ber.	berechneter Wert
gef.	gefundener Wert
Lit.	Literatur
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
IR	Infrarot
MS	Massenspektroskopie
δ, Δ	chemische Verschiebung, Änderung der chemischen Verschiebung
J	Kopplungskonstante
ν	Wellenzahl
m/e	relative Masseneinheit
TMS	Tetramethylsilan

1. Einleitung und Aufgabenstellung

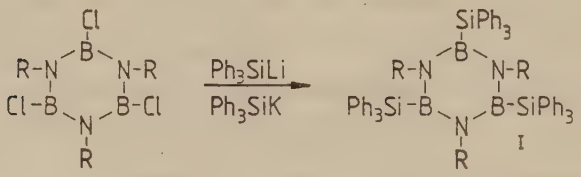
Verbindungen, die Metall-Halbmetall-Bindungen enthalten, haben in den letzten drei Jahrzehnten wachsendes Interesse gefunden. Bei den Übergangsmetallen lieferte die metallorganische Chemie zu diesem Problemkreis ein beachtliches experimentelles Material. Überraschend klein blieben dagegen die Beiträge aus der Chemie der Hauptgruppenelemente. Neben den Verbindungsklassen der Borwasserstoffe und Carborane sowie der Polysilane, -germane und -stannane sind Beispiele für Verbindungen mit direkter Bindung zwischen Hauptgruppenmetallen nur in geringem Umfang bekannt, und erst in den letzten Jahren nehmen die Arbeiten auf diesem Gebiet zu.

Auf den ersten Blick erscheint es bei der stürmischen Entwicklung der bororganischen Chemie unverständlich, daß der naheliegende Sprung vom Kohlenstoff zu den höheren Elementen der IV. Hauptgruppe als Bindungspartner zum Bor nur selten gewagt wurde. Bei näherem Hinsehen zeigt sich aber, daß mit diesem Übergang zu den M-Elementen[+] gravierende Änderungen im chemischen Verhalten zu berücksichtigen sind. Diese werden bedingt durch den zunehmend elektropositiven Charakter der schweren Elemente der IV. Hauptgruppe. Das Element M übernimmt in einer B-M-Bindung immer weniger negative Ladungsdichte. Dadurch erhöht sich die Nucleophilie der übrigen, an M gebundenen Substituenten. Dies führt zu Folgereaktionen. Zudem neigen Zinn und Blei zur Reduktion.

[+] M steht im folgenden für die Elemente der IV. Hauptgruppe ohne Kohlenstoff, E für alle Elemente dieser Gruppe einschließlich Kohlenstoff.

1.1. Literaturübersicht zur Bor-M-Chemie

Die Entwicklung der Chemie zur Darstellung von Verbindungen mit kovalenten Bor-M-Bindungen begann 1960. Nahezu gleichzeitig berichteten D.SEYFERTH und H.P.KÖGLER[1] sowie A.H.COWLEY und H.H.SISLER[2] über die Synthese von B,B',B''-Tris(triphenylsilyl)-borazin I.



(1.1)

Ia: R = Me
Ib: R = Ph

Im folgenden Jahr gelang SEYFERTH und seinen Mitarbeitern[3] mit der Addition von Triphenylsilyl- und Triphenylgermyl-lithium an Triphenylboran die Darstellung eines Silyl- bzw. eines Germyl-borates IIa bzw. IIb.

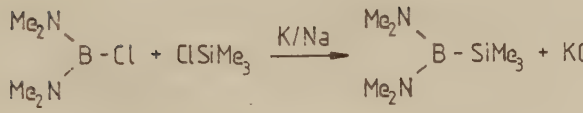
(1.2)

IIa: M=Si
IIb: M=Ge

Wiederum ein Jahr später stellten G.HÖLLERER und H.NÖTH[4] die Verbindungsklasse der Aminosilylborane vor. Die Umsetzung von Chlor-bis(dimethylamino)boran mit dem Triphenylsilyl-Anion oder mit Chlortrimethylsilan und Na/K-Legierung führte zu den Aminosilylboranen III.

(1.3)

IIIa

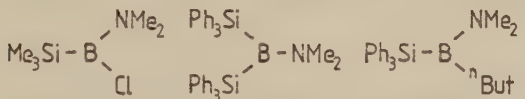


(1.4)

IIIb

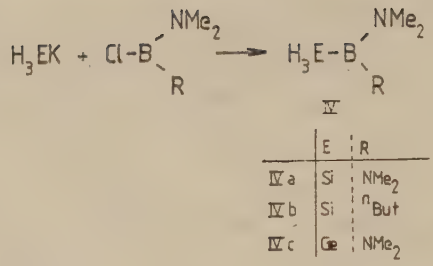
IIIb reagierte mit Chlorwasserstoff unter Abspaltung der Dimethylaminogruppe zu IIIc.

Die Umsetzung von Dichlor(dimethylamino)boran mit zwei Äquivalenten Triphenylsilyl-lithium verlief glatt unter Bildung des Aminodisilylborans IIId. Entsprechend Reaktion (1.3) gelang mit n-Butyl-chlor(dimethylamino)boran die Isolierung von IIIe.



IIIc IIId IIIe

E.AMBERGER und R.RÖMER[5] entwickelten einen Syntheseweg zur Darstellung von Kaliumtrihydrosilanat und -germanat. Die Umsetzung dieser Verbindungen mit Aminochlorboranen in Anlehnung an (1.3) führte zu den entsprechenden Aminosilylboranen IV.



(1.5)

IV

	E	R
IVa	Si	NMe_2
IVb	Si	^{n}But
IVc	Ge	NMe_2

Bis(n-butyl)chlorboran und Monochlorboran wurden von $KSiH_3$ lediglich hydriert, wobei sich polymerer Siliziumwasserstoff bildete.

D.S.RUSTEAD und W.L.JOLLY zeigten aber, daß Diboran mit Kaliumtrihydridogermanat zu dem Germylborat V reagiert[6].

(1.6)

V

1964 synthetisierten H.NÖTH und K.H.HERMANNSDÖRFER[7] die ersten Verbindungen mit kovalenten Bor-Zinn-Bindungen. Trimethylstannyl-lithium reagierte mit Aminochlorboranen zu den Aminostannylboranen VI.

VI

VIa: x = 0

VIb: x = 1

(1.7)

In den Jahren 1970 bis 1974 arbeitete R.SCHERTHÖFFER[8] über die Chemie der Silyl- und Stannylborane. Seine Untersuchungen ermöglichten einen Vergleich der Reaktivität von Bor-Silizium- mit Bor-Zinn-Verbindungen. SCHWERTHÖFFER zeigte, daß die thermische Stabilität der B-M-Bindung mit steigender Ordnungszahl von M abnimmt.

Die Übertragbarkeit des Syntheseweges nach (1.3) von Aminohalogenboranen auf Halogenborane mit Sauerstoff und Schwefel als Substituenten am Bor-Atom war ein weiteres entscheidendes Resultat, denn es zeigte sich, daß die B-M-Bindung nicht inhärent instabil ist, sondern daß Erfolg oder Mißerfolg beim Aufbau der B-M-Bindung kinetische Ursachen haben.

Die Entwicklung eines neuen Verfahrens zur Darstellung von Trimethylsilyl-lithium in n-Hexan als unpolarem Lösungsmittel erleichterte den Zugang zu den neuen Silylboranen.

Die Abbildungen 1.1 und 1.2 geben einen Überblick über die Ergebnisse dieser Arbeiten.

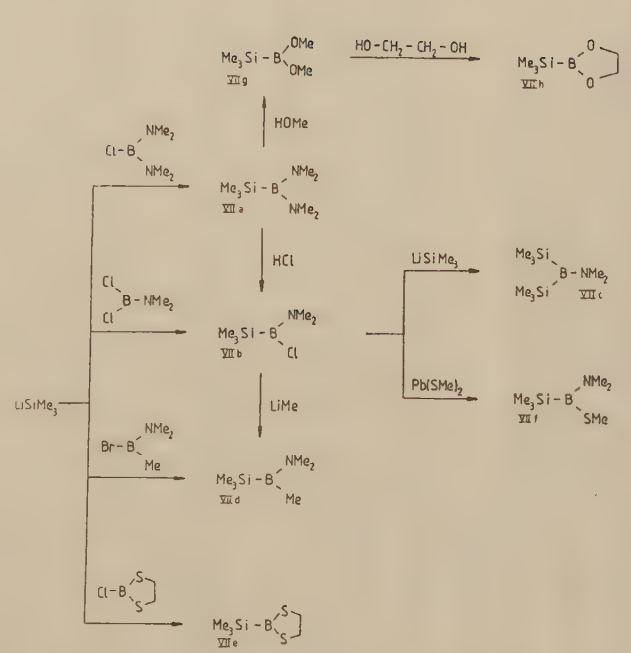


Abb. 1.1: Reaktionen von $LiSiMe_3$ mit elektronenreichen Halogenboranen

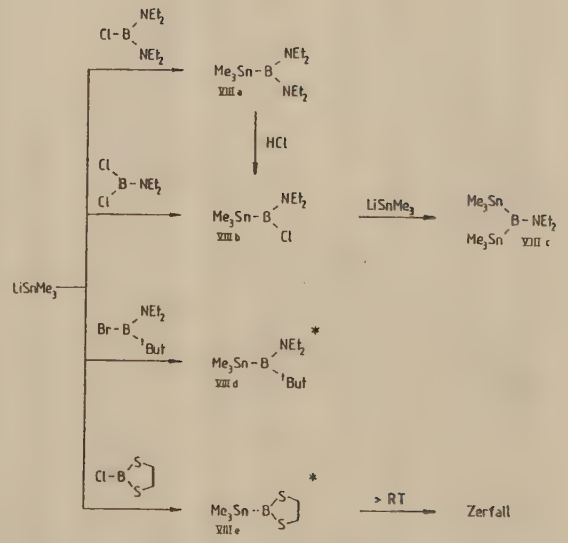
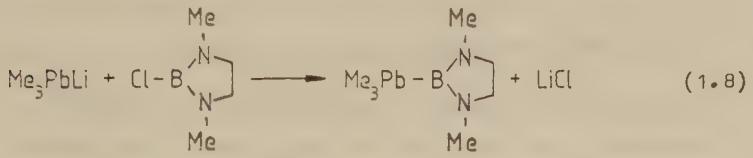


Abb. 1.2: Reaktionen von $LiSnMe_3$ mit elektronenreichen Halogenboranen

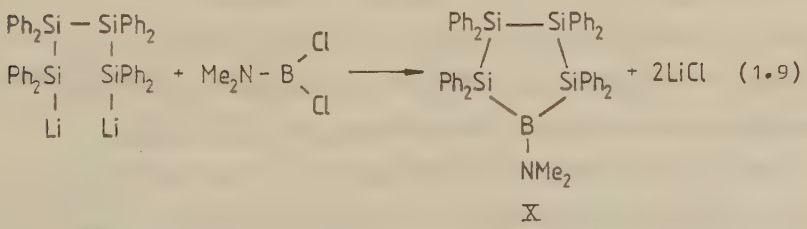
1976 stießen J.D.KENNEDY, W.McFARLANE und B.WRACKMEYER[9] mit der Darstellung der Verbindung IX erstmals in den Bereich kovalenter Bor-Blei-Bindungen vor.



IX

Auf gleichem Wege waren bereits 1972 von K.NIEDENZU und E.F.ROTHGERY[10] das 1,3-Dimethyl-(trimethylstannyl)-1,3-diaza-2-boracyclopentan und von R.SCHWERTHÖFFER[8] die entsprechende Silyl-homologe Verbindung synthetisiert worden.

Über ein neues interessantes Ringsystem berichteten 1973 E.HENGGE und D.WOLFER[11]. Ihnen gelang der Einbau eines Heterokernes aus der III. Hauptgruppe in ein Polysilan-Ringsystem: 1,4-Dilithiiertes n-Tetrasilabutan bildete mit Dichlor-(dimethylamino)boran das Tetrasila-boracyclopentan X.



X

1976 schließlich stellten D.S.MATTESON und seine Mitarbeiter[12] das erste perborylierte Silan dar. Über Koreduktion mit Lithiummetall setzten sie Tetrachlorosilan mit Chlor-dimethoxy-boran zu dem Tetrakis(dimethoxyboryl)silan XIa um, dessen Umesterung mit Ethylenglykol und Propylenglykol zu XIb bzw. XIc führte.

$$SiCl_4 + 8Li + 4Cl\text{-}B(OMe)_2 \longrightarrow Si[B(OMe)_2]_4 + 8LiCl$$

XIa

$$XIa + HO\text{-}(CH_2)_n\text{-}OH \longrightarrow Si\left[B\begin{matrix}O\\O\end{matrix}(CH_2)_n\right] \qquad (1.10)$$

XIb: n = 2

XIc: n = 3

Die hier vorgestellten Verbindungen lassen sich in zwei Klassen einordnen:

- Tetrakoordinierte Borate: II a, b und V
- Dreifachkoordinierte Borane, stabilisiert durch elektronenreiche Liganden: I, III, IV, VI, VII, IX, X und XI.

Bereits 1966 zog H.NÖTH[4] daraus den Schluß, daß dann hinreichend stabile M-Bor-Verbindungen zu erwarten sind, wenn das zentrale Bor-Atom elektronisch abgesättigt wird - sei es über π-Rückbindung durch freie Elektronenpaare direkt gebundener Liganden oder über Anlagerung eines weiteren Liganden zum tetrakoordinierten Boration - oder sterisch durch große Liganden, um damit intra- und intermolekulare Austauschreaktionen zu unterbinden.

Auf ganz anderen Synthesewegen wurden Mitte der sechziger Jahre perhalogenierte Silylborane dargestellt. 1964 isolierten A.G.MASSEY und D.S.URCH[13] eine farblose Flüssigkeit, die bei der Umsetzung von Tetrachlorsilan und Trichlorboran unter elektrischer Hochtemperaturentladung entstanden war und massenspektroskopisch als (Trichlorsilyl)dichlorboran XII identifiziert werden konnte. P.S.TIMMS und Mitarbeiter[14] erzeugten im Hochtemperaturverfahren gasförmiges Difluorsilen und brachten es direkt mit Trifluorboran zur Reaktion. Als Produkte erhielten sie die perfluorierten Silylborane XIII und XIV. Die analoge Umsetzung von Dichlorsilen mit Trichlorboran führte zu XII und bestätigte das Ergebnis von MASSEY und URCH. NMR-spektroskopische Untersuchungen belegten die Konstitution dieser Verbindungen.

$Cl_3Si-BCl_2$ (XII) $\quad F_3Si-SiF_2-BF_2$ (XIII) $\quad F_3Si-SiF_2-SiF_2-BF_2$ (XIV)

Die Bildung dieser perhalogenierten Silylborane überrascht und läßt sich nicht mehr alleine mit den beiden Stabilitätskriterien beschreiben. Zwar kann man bei den fluorierten Verbindungen noch eine elektronische Absättigung des Bor-Atoms über F-B-π-Rückbindungen annehmen, doch genügt dieser Effekt bei XII nicht mehr zur Erklärung der Stabilität dieser Verbindung[15]. Hier spielen wahrscheinlich sterische Gründe und die geringe Nucleophilie der Halogen-Atome eine Rolle.

Mithin stellt sich die Frage, ob nicht auch weitere M-Bor-Verbindungen ohne elektronische Substituentenhilfe isolierbar sind und welchen Einfluß sterische Effekte von Substituenten haben.

(Auf die M-Carborane und M-Polyborane wird in dieser Literaturübersicht nicht eingegangen. Die völlig anderen elektronischen Verhältnisse in diesen Verbindungen lassen einen Vergleich mit den hier behandelten Verbindungsklassen nicht zu.)

1.2. Aufgabenstellung

Aufgabe der vorliegenden Arbeit war es, eine Antwort auf die oben genannten Fragen zu finden. Es galt insbesondere B-Si-Verbindungen ohne elektronische Stabilisierung darzustellen und zu untersuchen.

Daneben sollte durch Einsatz neuer Reagenzien generell das Spektrum der Verbindungsklasse der M^{IV}-Borane erweitert werden.

Schließlich war zu erwarten, daß die neuen Verbindungen über ihre NMR-spektroskopischen Daten Informationen über Konstitution und Ladungsverteilung liefern würden. Mit der raschen Entwicklung der Fourier-Transform-NMR-Spektroskopie ist in den letzten Jahren ein wertvolles Hilfsmittel zur

Konstitutionsermittlung nicht nur rein organischer Verbindungen herangereift. Die gesteigerte Empfindlichkeit der neuen Meßgeräte erlaubt heute die Untersuchung auch wenig empfindlicher Kerne in hoher Auflösung. Heteroatomare Kopplungen werden sichtbar und können zur Strukturaufklärung herangezogen werden. Deshalb bestimmten nicht zuletzt auch NMR-spektroskopische Aspekte die Thematik dieser Arbeit.

2. Umsetzung bororganischer Verbindungen mit Trimethylsilyl-lithium

2.1. Einleitung

Die bisher bekannten Verbindungen mit kovalenter Bindung zwischen einem Bor-Atom und einem M-Element mit Ausnahme der perhalogenierten Silylborane wurden über Koreduktion oder Transmetallierung dargestellt. Die Gleichungen (2.1) und (2.2) fassen die Reaktionen zusammen, die im Abschnitt 1. vorgestellt wurden+.

$$R_2B-Hal + Hal-MR'_3 \xrightarrow{Met} R_2B-MR'_3 + 2Met-Hal \qquad (2.1)$$

Hal = Cl, Br; Met = Na, K, Na/K-Legierung; M = Si, Ge; R' = Methyl; R = $N(Alkyl)_2$

$$R_2B-Hal + Met[MR'_3] \longrightarrow R_2B-MR'_3 + Met-Hal \qquad (2.2)$$

Hal = Cl, Br; Met = Li, Na, K; M = Si, Ge, Sn, Pb; R = $N(Alkyl)_2$, O-Alkyl, S-Alkyl; R' = H, Methyl, Ethyl, Phenyl

Die Koreduktion erweist sich zur Darstellung thermisch stabiler Trialkylsilyl- und Trialkylgermylborane - z.B. des Bis(dimethylamino)trimethylsilylborans - als vorteilhalt, da auf diesem Wege die aufwendige Synthese eines Trialkylsily- bzw. Trialkylgermyl-Anions umgangen werden kann. Die geringe Selektivität, die zu einer breiten Produktpalette führt, beschränkt jedoch die Anwen-

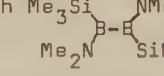
+Die Bildung der R_3M-Borate wird in den Gleichungen nicht berücksichtigt.

dung dieser Methode auf monofunktionelle Borane[+].

Als allgemein anwendbare Methode zur Knüpfung von Bor-M-Bindungen bleibt somit die Transmetallierung. Die bei sehr milden Bedingungen ablaufende Reaktion[++] erlaubt die Darstellung auch thermisch instabiler Verbindungen, z.B. der Stannyl- und Plumbylborane. Ferner ermöglicht sie die Substitution mehrerer ER_3-Gruppen aufgrund der hohen Selektivität. Ein die Anwendung limitierender Faktor der Transmetallierung liegt aber in der oftmals aufwendigen Synthese der Alkalimetallsalze vom Typ $MetMR_3$.

Weniger polare Metall-M-organyl-Verbindungen reagieren nicht unter R_3M-Gruppen-Austausch mit entsprechenden Boranen. So fand R.SCHWERTHÖFFER, daß Bis(trimethylsilyl)quecksilber, 7, mit Bis(dimethylamino)boranen nicht reagiert[8]. Auch mit 9-BBN, 4, und 9-Methylthio-9-BBN, 13, wird keine Reaktion beobachtet. Bei leichtem Erwärmen beginnt die langsame Zersetzung von 7 in Hexamethyldisilan und elementares Quecksilber. 4 und 13 bleiben unversehrt in dem Umsetzungsgemisch. Alkylhalogenide dagegen werden bereits bei Temperaturen weit unter 0°C von 7 methyliert oder hydriert. Das Reaktionsverhalten von 7 gegenüber Boranen erinnert an das von Tetramethylsilan. Nur die stark Lewis-aciden Halogenborane greifen die Silylverbindungen an. Dabei treten jedoch nicht die Silizium-Atome selbst in Reaktion. Vielmehr kommt es zu einer Wechselwirkung der nucleophilen Methylgruppen am Silizium mit dem Bor.

[+]Die Umsetzung von $Me_3Si\text{-}B(NMe_2)_2$ mit Na/K-Legierung ergab nur 11% $Me_3Si\text{-}B(NMe_2)_2$. Hauptprodukte waren $B(NMe_2)_3$ und $(Me_2N)_2B\text{-}B(NMe_2)_2$. In geringer Menge bildete sich



.

[++]Die Transmetallierungen mit Alkali-M^{IV}-Verbindungen laufen in der Regel bereits bei -78°C quantitativ ab. Die Bildung eines vierfachkoordinierten Borates als Zwischenstufe senkt die Aktivierungsenergie deutlich ab. Das entstehende Alkali-Halogenid bzw. -Chalkogenid fällt als unlöslicher Feststoff aus der Reaktionslösung aus, und die Gleichgewichtsreaktion wird zur Produktseite gelenkt.

Die in diesem Abschnitt beschriebenen Reaktionen hatten das Ziel, über die schonende Transmetallierung von - bisher nicht oder ohne hinreichenden Erfolg eingesetzten - funktionellen Organylboranen mit Trimethylsilyl-lithium, 1, elektronenarme Silylborane darzustellen.

Für die Wahl eines Silylierungsreagenzes zur Darstellung elektronenarmer M-Organoborane sprachen zwei Gründe:

Zum einen nimmt die Festigkeit der kovalenten M-Bor-Bindung beim Übergang vom Silizium zu den höheren Gruppenelementen ab. Zum anderen steigt die Reaktivität der M-Kohlenstoff-Bindung in M-organischen-Verbindungen vom Silizium zum Zinn und Blei stark an. Die damit verbundene wachsende Nucleophilie der am Zinn oder Blei gebundenen Alkylgruppen führt bei der Reaktion mit einem Lewis-aciden Boran zu einer R^-/R_3M^--Konkurrenz. Die erhöhte Stabilität niederer Oxidationsstufen der schwereren M-Elemente begünstigt zusätzlich die Alkylierungsreaktionen der Trialkylzinn- und Trialkylblei-Anionen. Man darf daher für die Organylsilylborane die größte Bildungstendenz und Stabilität erwarten.

Der Einsatz von 1 als Silylierungsreagenz brachte zudem drei weitere Vorteile:

- Ein ausgearbeiteter Syntheseweg erlaubt die Darstellung von 1 in guten Ausbeuten und hoher Reinheit.
- 1 läßt sich bisher als einziges unter den Alkalisalzen der M-Organyle solvatfrei in unpolaren Lösungsmitteln (aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen) darstellen und problemlos handhaben.
- Die einfachen Protonenresonanzspektren der Trimethylsilylgruppe erleichtern die Interpretation und analytische Auswertung.

2.2. Reaktionen mit Organohalogenboranen

Wie in Abschnitt 1. gezeigt wurde, waren Transmetallierungsreaktionen bisher ausschließlich bei Umsetzungen von elektronenreichen Halogenboranen erfolgreich. Wenig ist über Reaktionen mit anderen Organoboranen bekannt. 1952 erwähnten R.B.BOOTH und C.A.KRAUS[16], daß bei der Umsetzung von Triphenylgermyl-Natrium mit Di-n-butylchlorboran keine Germylboran-Verbindung gebildet wird. H.NÖTH und G.HÖLLERER[4b] bestätigten dieses Ergebnis. Di-n-butylchlorboran reagiert mit Triphenylsilyl-lithium nicht zu dem entsprechenden Dibutylsilylboran. Als Reaktionsprodukte fanden die Autoren Tri(n-butyl)boran, Triphenylsilan, Hexaphenyldisilan und Lithiumchlorid.

E.AMBERGER und R.RÖMER[5] setzten Kalium-trihydridosilanat mit Monochlorboran, Di-(n-butyl)chlorboran und Trichlorboran um. Auch sie fanden bei keiner Reaktion Hinweise auf die Bildung eines Silylborans. $KSiH_3$ hydriert die Chlorborane unter Bildung polymeren Siliziumwasserstoffes (2.3).

$$H_2BCl \xrightarrow{KSiH_3} KCl + "SiH_2" + B_2H_6 + \ldots\ldots \qquad (2.3a)$$

$$(^nBut)_2BCl \xrightarrow{KSiH_3} KCl + "SiH_2" + {}^nBut_2BH + \ldots\ldots \qquad (2.3b)$$

$$BCl_3 \xrightarrow{KSiH_3} KCl + "SiH_2" + "B_xH_y" + \ldots\ldots \qquad (2.3c)$$

R.SCHWERTHÖFFER[8] setzte mehrere Dialkylhalogenborane mit $\underline{1}$ in unpolarem Lösungsmittel bei tiefer Temperatur um, ohne ein Silylboran isolieren zu können. Als Hauptprodukte bildeten sich methy-

lierte Borane. Aufgrund massenspektroskopischer Hinweise schloß er jedoch die Entstehung eines Dimethyl(trimethylsilyl)borans bei der Umsetzung von Dimethylbromboran mit 1 nicht aus.

Eine Wiederholung dieser Reaktion unter gleichen Bedingungen (-78°C/n-Hexan) bestätigte im wesentlichen die Ergebnisse von R.SCHWERTHÖFFER. In der auf -30°C erwärmten Reaktionslösung waren über 60% Trimethylboran und etwa 25% Tetramethyldiboran entstanden, wie das ^{11}B-NMR-Spektrum zeigte. In geringen Mengen lagen neben weiteren Alkylboranen im Nichtflüchtigen Silylborate vor, deren ^{11}B-chemische Verschiebung bei hohem Feld (-48 ppm) und $^{1}J[^{29}Si,^{11}B]$-Kopplungsbetrag mit 52 Hz sehr charakteristisch sind. Das Protonenspektrum deutete auf die Bildung von Bromtrimethylsilan neben einer Reihe weiterer Silylalkyl-Verbindungen hin.

$$\underset{\underline{2}}{Me_2BBr} + \underset{\underline{1}}{LiSiMe_3} \longrightarrow LiBr + \underset{\underline{11}}{Me_3B} + \underset{}{Me_2B\overset{H}{\frown}BMe_2} \quad (2.4)$$
$$\overset{H}{}$$
$$+ Br\text{-}SiMe_3 + Li[(Me_3Si)_{4-x}BMe_x] \quad (x = 0,1)$$
$$+ \ldots \qquad \underline{20}, \underline{21}$$

Bei der Umsetzung von 9-Brom-9-BBN, 3b, mit 1 wurde seine Hydrierung zum 9-BBN, 4, beobachtet. Trichlorboran, 5, reagierte bereits unter -90°C rasch mit 1. Ein farbloser Niederschlag fiel aus. Wie das ^{11}B-NMR-Spektrum der kalten Reaktionslösung zeigte, war ein Gemisch aus mehreren Produkten entstanden. Neben Trimethylboran als Hauptprodukt hatte sich ein weiteres Boran gebildet, das im ^{11}B-NMR-Spektrum durch sein breites, ungewöhnlich weit zu tiefem Feld verschobenes Signal (108,5 ppm) auffiel. Nach raschem Auf-

wärmen der NMR-Probe trat das Signal nicht mehr auf. Die Vermutung, daß es sich bei diesem thermisch instabilen Produkt um ein Silylboran handelte, wird durch weitere Ergebnisse gestützt[+]. Außerdem bildeten sich auch hier Methylsilylborate.

Auf eine präparative Aufarbeitung unter Isolierung der entstandenen Verbindungen mußte infolge der Vielzahl der Reaktionsprodukte und der kleinen Ansatzgrößen verzichtet werden.

Die NMR-spektroskopischen Daten geben einen genaueren Einblick in das komplexe Reaktionsgeschehen dieser Umsetzungen.
Als Hauptprodukte der Reaktionen von Organosilyl- und Organogermyl-Anionen mit Alkylhalogenboranen entstehen die hydrierten und alkylierten Borane. In Abb. 2.1 werden am Beispiel der Umsetzung von $\underline{1}$ mit einem Dialkylhalogenboran mögliche Reaktionswege, die zur Erklärung der Bildung der verschiedenen Produkte führen, aufgezeigt.
Nach unseren Vorstellungen lassen sich zwei Reaktionswege formulieren: i) Die Reaktionen a und b laufen über eine gemeinsame Zwischenstufe, die in einem zweiten Schritt, der sowohl intra- als auch intermolekular erfolgen kann, unter Abspaltung von Dimethylsilen oder 2-Methyl-2-silapropen zu einem methylierten bzw. hydrierten Boran führt.

Die Synthese von Dialkyl-tris(trimethylsilyl)silylboranen (siehe Abs.4.) stützen die Annahme eines intermediären Auftretens der Zwischenstufe.

[+] So bildete $Al(SiMe_3)_3 \cdot Et_2O$, $\underline{6}$, mit $\underline{2}$ ebenfalls ein thermisch instabiles Boran, dessen ^{11}B-NMR-chemische Verschiebung bei 107 ppm auf dieselbe Verbindung hindeutet. Bei der Reaktion von $\underline{21}$ mit Chlortrimethylsilan trat im ^{11}B-NMR-Spektrum kurzzeitig ein Signal bei 108 ppm auf.

Außerdem kann die größere Stabilität der Dialkyl-tris(trimethylsilyl)silylborane auf eine erschwerte intramolekulare Weiterreaktion zurückgeführt werden, da die reaktiven Zentren, das Bor-Atom und die am Silizium gebundenen Methylgruppen, in einem größeren Abstand zueinander stehen. Allerdings werden durch die zunehmende sterische Abschirmung des Bor-Atoms in diesen Verbindungen auch intermolekulare Reaktionen behindert, wie sie für den Zersetzungsmechanismus der vergleichbaren Dibor(4)-Verbindungen als wahrscheinlich angenommen werden[23].

ii) Wie die Reaktionswege c und d zeigen, können die nucleophilen Bindungspartner des Siliziums auch direkt am Halogenboran unter Abspaltung der reaktiven Silengruppen angreifen.
Die NMR-spektroskopischen Ergebnisse deuten auf einen Reaktionsablauf über die Wege a bzw. b hin. So kann das ^{11}B-NMR-Signal bei 108 ppm, das im Spektrum der kalten Reaktionslösung der Umsetzung von $\underline{1}$ mit $\underline{5}$ beobachtet wird, einem Silylboran zugeordnet werden. Der zweite intramolekulare Schritt der Abspaltung eines reaktiven Silenteilchens erfordert eine höhere Aktivierungsenergie und läuft daher langsamer ab.
Bei der Addition eines Trimethylsilyl-Anions an das Silylboran unterbleiben andere Weiterreaktionen. Dies erklärt das Auftreten der Silylborate unter den Reaktionsprodukten.
Die Reaktionswege c und d sollten beim Übergang von einem unpolaren zu einem polaren Lösungsmittel an Bedeutung gewinnen. Während $\underline{1}$ in n-Hexan hexamer vorliegt, bildet es aufgrund der geänderten Solvatation in etherischen Lösungsmitteln miteinander im Gleichgewicht stehende dimere und tetramere Einheiten. Dies erhöht die negative Ladungsdichte der Methylsubstituenten im Trimethylsilyl-Anion. Die Nucleophilie der Kohlenstoffe bzw. der

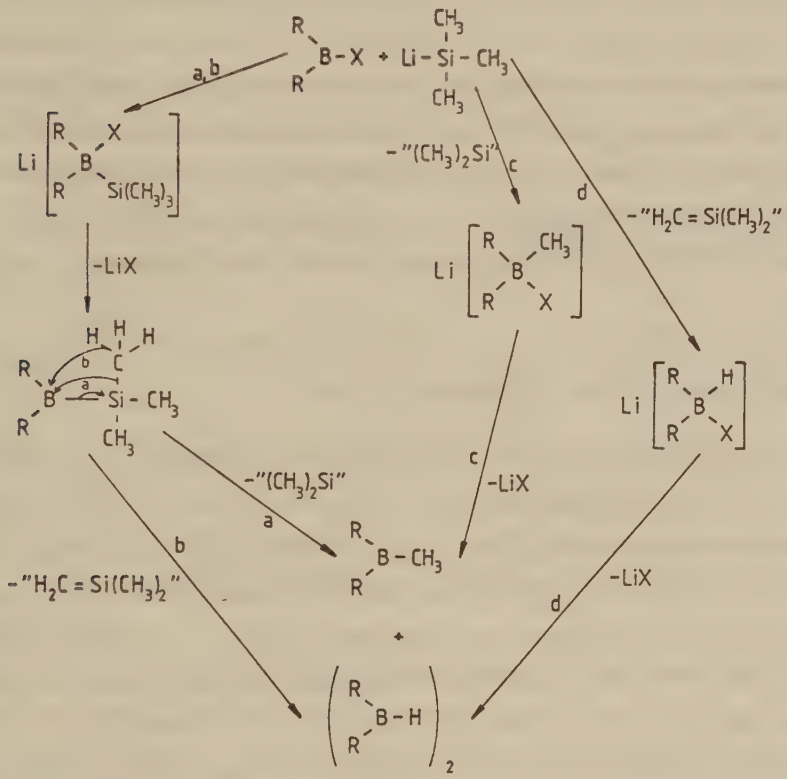


Abb. 2.1: Mechanistische Vorschläge zur Reaktion von Trimethylsilyl-lithium, 1, mit Alkylhalogenboranen. Intermolekulare Weiterreaktionen der Dialkylsilylboran-Zwischenstufe werden in der Darstellung nicht berücksichtigt!

hydridische Charakter der Wasserstoffe der Methylgruppen steigt und erlaubt den direkten Angriff an den Lewis-aciden Boranen.

Die entstehenden äußerst reaktiven Silen- und Silaethylenteilchen können, wie bekannt, in vielfältiger Weise weiterreagieren. Neben Einschiebungsreaktionen in C-H-Bindungen des Lösungsmittels oder Methylgruppen am Bor etc. wird die Bildung oligomerer und polymerer Silane beobachtet. Massenspektroskopische Untersuchungen der Reaktionsprodukte aus der Umsetzung von $\underline{1}$ mit $\underline{2}$, die von R.SCHWERTHÖFFER durchgeführt wurden, geben darüber Aufschlüsse.

2.3. Reaktionen mit Organoalkoxyboranen

Zur Transmetallierung mit Alkalisalzen der M-Organyle wurden bisher nur Halogenborane eingesetzt. Der Austausch von Alkylliganden zwischen einer Metall- und einer Borverbindung zur Darstellung eines Alkylborans läßt sich in der Organoborchemie auch mit anderen bor-funktionellen Verbindungen erzielen. So können Alkoxy- und Alkylthioborane leicht mit Organometallverbindungen alkyliert werden. Als Beispiel sei die erste Transmetallierung zur Darstellung eines Alkylborans überhaupt genannt. E.FRANKLAND[17] setzte 1858 ein Trialkoxyboran mit Dialkylzink gemäß (2.5) um.

$$2B(OR)_3 + 3ZnR'_2 \longrightarrow 2BR'_3 + 3Zn(OR)_2 \qquad (2.5)$$

R,R' = Alkyl

Unter den zahlreichen heute zur Darstellung von Alkylboranen eingesetzten Syntheseverfahren blieb die Bedeutung der Reaktion von

Chalkogenboranen mit Lithium-Organylen allerdings gering[18]. Erst in der letzten Zeit wurde diese Reaktion mit Vorteil mehrmals zur schonenden Einführung sperriger Alkylliganden am Bor eingesetzt.

T.TAEGER[19] gelang 1976 durch Umsetzung von tert.-Butyllithium mit den Tri(alkylchalkogeno)boranen 8 und 15 das lange gesuchte Tri(tert.-butyl)boran darzustellen.

$$\underset{\underline{8}}{B(OR)_3} + 3LiCMe_3 \xrightarrow{-3LiOR} \underset{\underline{14}}{B(CMe_3)_3} \qquad R = Me, {}^{n}But \qquad (2.6a)$$

$$\underset{\underline{15}}{B(SR)_3} \xrightarrow[-LiSR]{+LiCMe_3} Me_3C-B(SR)_2 \xrightarrow[-LiSR]{+LiCMe_3} \underset{\underline{16}}{(Me_3C)_2B-SR} \xrightarrow[-LiSR]{+LiCMe_3} B(CMe)_3 \qquad R = Me \qquad (2.6b)$$

Das zum tert.-Butyllithium homologe Trimethylsilyl-lithium 1 ließ ein ähnliches Verhalten bei der Reaktion mit 8 erwarten. Die sterisch weniger anspruchsvollen Trimethylsilylgruppen sollten die Bildung eines Tris(trimethylsilyl)borans sogar kinetisch begünstigen.

Die Umsetzung von 8 mit 1 führte aber zu einem überraschenden Ergebnis. Nicht drei sondern vier Trimethylsilylgruppen wurden auf das Bor übertragen. Es bildete sich das Lithium-tetrakis(trimethylsilyl)borat 20.

$$\underset{\underline{8}}{B(OR)_3} + 4\underset{\underline{1}}{LiSiMe_3} \xrightarrow[-3LiOR]{n-Hexan} \underset{R = Me, {}^{n}But \quad \underline{20}}{Li[B(SiMe_3)_4]} \qquad (2.7)$$

Bereits unter -70°C reagiert 1 in n-Hexan mit 8. Neben 20, das als Hauptprodukt zu etwa 80% entsteht, läßt sich die Bildung von

Methylsilylboraten als Nebenprodukte nicht vermeiden, wie bei mehreren Umsetzungen gefunden wurde. 20 fällt bei der Reaktion offenbar in zwei Isomeren an. Im ^{11}B-NMR-Spektrum der Reaktionslösungen waren zwei scharfe Signale bei -51,1 ppm und -52,1 ppm mit wechselnden Intensitäten aber stets exakt gleicher Bor-Silizium-Kopplung von -49 Hz zu beobachten. Nach mehrmaligem, verlustreichem Umkristallisieren in Pentan ließ sich in 11% Ausbeute eine mikrokristalline, farblose Substanz, die nur noch ein ^{11}B-NMR-Signal zeigte, isolieren+.

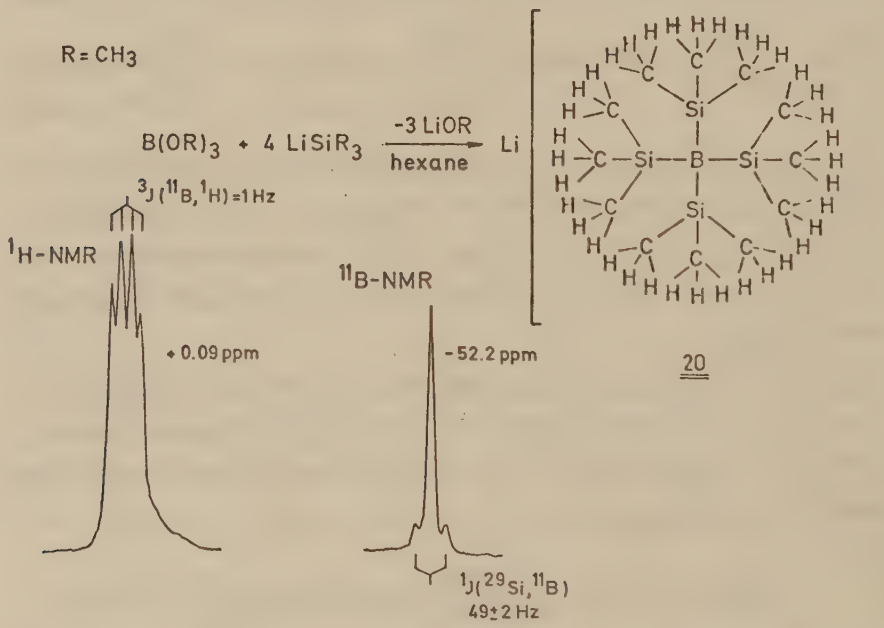


Abb. 2.2a: Darstellung des Tetrakis(trimethylsilyl)borat-Anions, projiziert auf die Papierebene; ^{11}B- und ^{1}H-NMR-Spektren von 20

+Bei der Sublimation änderte sich die Zusammensetzung des Isomerengemisches nicht.

Wie im ^{11}B-NMR-Spektrum findet man auch im ^{29}Si-NMR-Spektrum für das Isomerengemisch zwei Signale (Abb. 2.2b). In den ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Spektren vereiteln die durch Kopplung mit dem Borkern verbreiterten Resonanzsignale die Unterscheidung zwischen einem oder mehreren Peaks.

Für das Auftreten der beiden isomeren Formen von 20 fehlt bisher eine eindeutige Erklärung. Die erzielten Untersuchungsergebnisse erlauben jedoch eine Eingrenzung der möglichen Ursachen. So darf das Vorliegen eines Monomer-Oligomer-Gleichgewichtes in Lösung ausgeschlossen werden: Das in reiner Form erhaltene Isomere zeigt im ^{11}B-NMR-Spektrum auch nach 24 stündigem Erwärmen auf 80°C in Benzol unverändert ein einziges Resonanzsignal, ebenso wie Isomerengemische unterschiedlicher Zusammensetzung sich beim längeren Erwärmen auf 80°C nicht verändern. Auch die Molmassenbestimmung des Isomerengemisches in Benzol spricht lediglich für die Bildung monomerer Kontaktionenpaare. Weiterhin kann eine unterschiedliche Koordination des Lithium-Kations nicht die Ursache für das Auftreten der Isomeren sein: Unabhängig von der Polarität des Lösungsmittels und der damit verbundenen Solvatation des Li^+ bleibt das Isomerengemisch bestehen. In den ^{6}Li- und ^{7}Li-NMR-Spektren beobachtet man jeweils nur ein einziges Resonanzsignal in polaren wie in unpolaren Lösungsmitteln. ^{1}H-Entkopplungsexperimente zeigen ferner, daß selbst im Kontaktionenpaar (in benzolischer Lösung) keine Kopplung des Lithiumkations mit den Methylprotonen des Trimethylsilylborat-Anions besteht. Die Hochfeldverschiebung des ^{7}Li-Resonanzsignales in polarem Medium weist auf die vollständige Solvatation des Li^+ hin.

Somit bleiben letztlich allein Strukturunterschiede im Silylborat-Anion selbst als Ursache für die Isomerie zu berücksichtigen. Bisher ist wenig über die Molekülgeometrie in den zu dem Silylborat isostrukturellen Verbindungen des Typs $(Me_3E)_4M$ (E,M = Elemente der IV. Hauptgruppe des PSE) bekannt. Die Elektronenbeugungsanalyse von Tetrakis(trimethylsilyl)silan[171] zeigte, daß die freie Rotation der Me_3E-Liganden eingeschränkt sein kann. Durch sterisch erzwungene Verzahnung der peripheren Methylgruppen wird die Tetraedersymmetrie T_d in $(Me_3Si)_4Si$ nicht mehr erreicht. Lediglich die Drehoperationen der Punktgruppe T_d bleiben erhalten und die Symmetrie erniedrigt sich von T_d zu T. Berechnungen von IROFF und MISLOW[148] ergaben, daß für Zentralatome, die kleiner als Silizium sind, ebenfalls T-Symmetrie zur energetisch günstigsten Konformation führt. So sollte auch das Tetrakis(trimethylsilyl)borat-Anion T-Symmetrie annehmen. Daneben ist eine weitere konfomere Form der Punktgruppe S_4 - diese sollte allerdings energetisch ungünstiger sein[148]- für das Anion denkbar. Beim Vorliegen beider Konfomerer wird das Auftreten der beiden Signale in den ^{11}B- und ^{29}Si-NMR-Spektren verständlich. Überraschend bleibt dabei jedoch die unerwartet hohe Aktivierungsernergie, die zur gegenseitigen Umwandlung der beiden Konformationsisomere notwendig wird, wie sich anhand des indifferenten Verhaltens des Gemisches bei erhöhter Temperatur ableiten läßt.

Die Umsetzungen von 1 mit den Methylmethoxyboranen 9 und 10 führten in glatten Reaktionen zur Bildung der Silylborate 21 und 22.

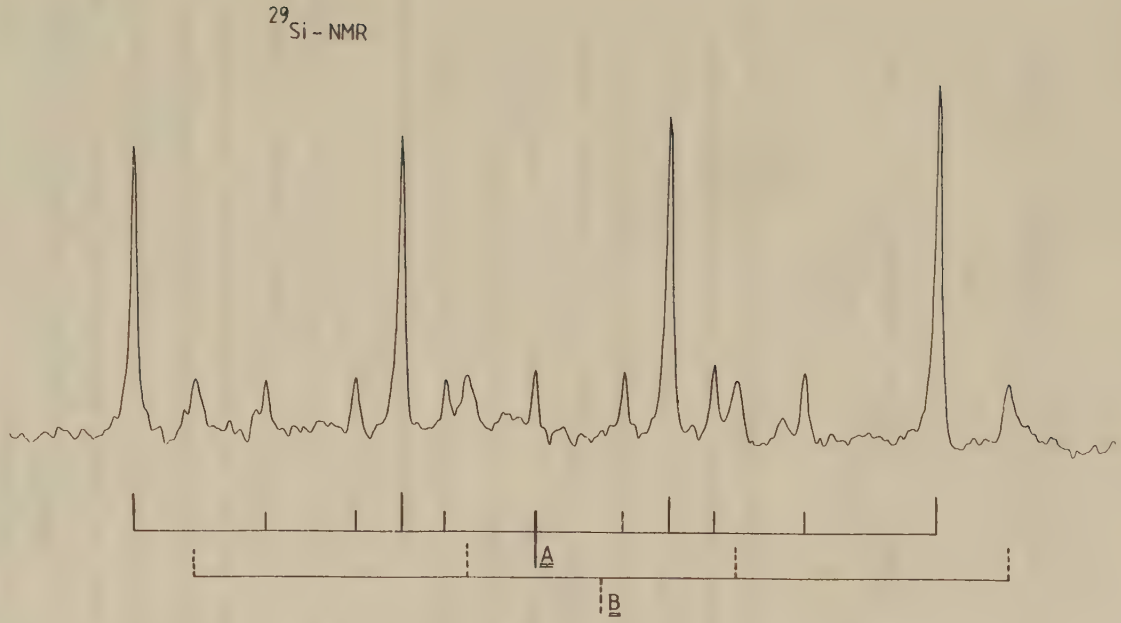
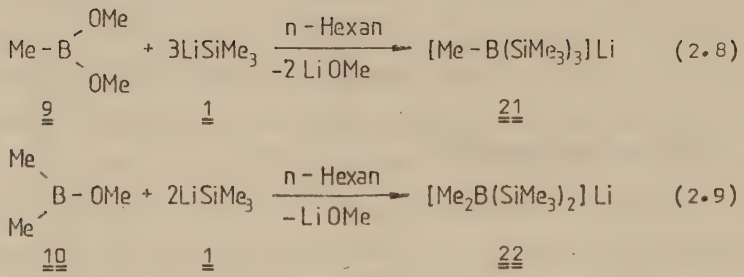


Abb. 2.2b: ^{29}Si-NMR-Spektrum eines Isomerengemisches von 20 in THF/TMEDA;
A: $\delta = -5{,}07$ ppm; B: $\delta = -5{,}41$ ppm;



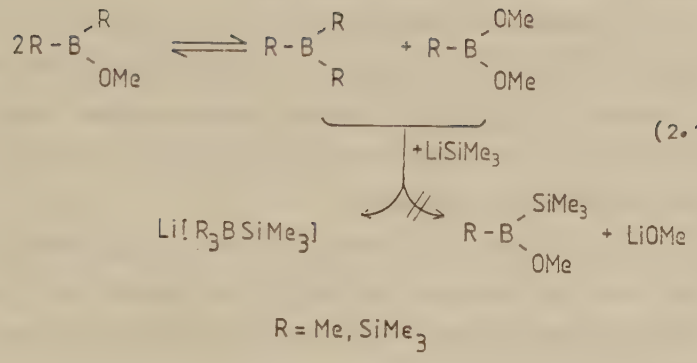
$$\underset{\underline{\underline{9}}}{Me-B(OMe)_2} + 3LiSiMe_3 \xrightarrow[-2\,LiOMe]{n\text{-}Hexan} \underset{\underline{\underline{21}}}{[Me-B(SiMe_3)_3]Li} \qquad (2.8)$$

$$\underset{\underline{\underline{10}}}{Me_2B-OMe} + 2LiSiMe_3 \xrightarrow[-LiOMe]{n\text{-}Hexan} \underset{\underline{\underline{22}}}{[Me_2B(SiMe_3)_2]Li} \qquad (2.9)$$

Die kristallinen, farblosen Produkte konnten in 60 proz. Ausbeute rein isoliert werden. Bei keiner der durchgeführten Reaktionen war eine dreifachkoordinierte Silylboran-Zwischenstufe zu beobachten. Bei Zugabe eines Unterschusses an $\underline{1}$ blieb neben dem entstandenen Silylborat lediglich das nicht umgesetzte Methylmethoxyboran zurück. Abb. 2.3 zeigt das ^{11}B-NMR-Spektrum der Reaktionslösung nach Umsetzung von $\underline{1}$ mit $\underline{\underline{10}}$ im Mol-Verhältnis 1 : 1. Neben $\underline{\underline{22}}$ und $\underline{\underline{10}}$ sind infolge nicht vollständig vermeidbarer Disproportionierungs- und Methylierungsreaktionen in geringen Mengen Trimethylboran $\underline{\underline{11}}$ und $\underline{\underline{21}}$ entstanden.

Die durch den stufenweisen Austausch der Alkoxy- gegen die Trimethylsilylgruppen entstehenden Lewis-acideren Produkte gewinnen offenbar die Konkurrenz um die Silyl-Anionen. Auch eine vorausgehende basenkatalysierte Disproportionierung des eingesetzten Alkylmethoxyborans[+] und teilsubstituierter Methoxysilylborane in die höher silylierten und höher methoxylierten Borane (2.10) läßt sich nicht ausschließen und kann die Produktverteilung zugunsten der Silylboratbildung beeinflussen.

[+] Dimethylmethoxyboran disproportioniert in Gegenwart von Trimethylamin sehr langsam (ca. 5% in einer Woche).



(2.10)

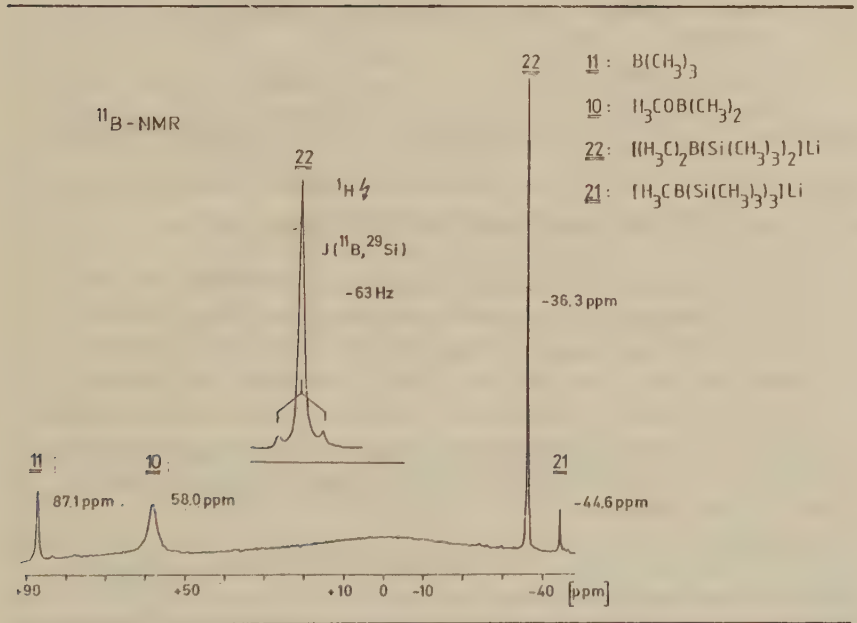
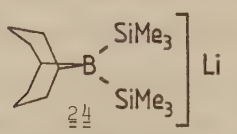


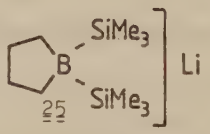
Abb. 2.3: ^{11}B-NMR-Spektrum der Reaktionslösung aus der Umsetzung: 2 Me_2B-OMe + 2 $LiSiMe_3$ $\xrightarrow[-30^{\circ}C]{}$ Li $Me_2B(SiMe_3)_2$ + LiOMe + Me_2B-OMe

Werden die Umsetzungen bei Temperaturen über -70°C durchgeführt, treten in verstärktem Maß Methylierungs- und Disproportionierungsreaktionen auf. Ein eindrucksvolles Beispiel dafür gibt das in Abb. 2.4 gezeigte ^{11}B-NMR-Spektrum der Reaktionslösung einer Umsetzung von 1 mit 10 bei -20°C. Die ganze Palette der Methyltrimethylsilylborate ist entstanden.

Die Reaktion von 1 mit 9-Methoxy-9-BBN und 5-Methoxy-5-boracyclopentan führt zu den Silylboraten 24 und 25^{+} und verdeutlicht die generelle Übertragbarkeit der Silylierung auf eine Vielzahl von Alkoxyboranen.



24



25

Selbst das sterisch stark belastete Bis(tert.-butyl)methoxyboran 17, das erst vor kurzem von H.BAUER[20] erstmals dargestellt wurde, bildet mit 1 kein dreifachkoordiniertes Silylboran.

Als Reaktionsprodukte dieser Umsetzung entstehen mehrere Silylalkylborate, die eine Isolierung einzelner Verbindungen vereiteln. Isomerisierung der tert.-Butyl- zu iso-Butylgruppen am Bor-Atom, wie sie unter ähnlichen Bedingungen häufig auftreten[++], machen die Vielzahl der Produkte verständlich. Auch Alkylierungs- und Disproportionierungsreaktionen tragen zu der Vielfalt der entstehenden Silylalkylborate bei (siehe Abb. 7.5).

[+] 25 wurde nicht isoliert, konnte aber durch NMR-Messungen eindeutig nachgewiesen werden.

[++] Diese Isomerisierungsreaktionen der tert.-Butylreste am Bor wurden auch bei der Umsetzung von tert.-Butyllithium mit BH_3-THF beobachtet. Sie waren auch der Grund dafür, daß das Tris (tert.-butyl)boran erst in jüngster Zeit synthetisiert werden konnte[21,22].

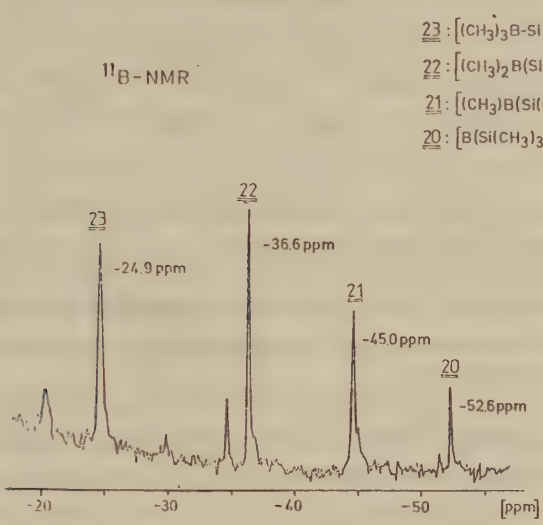
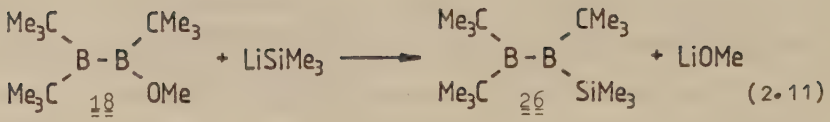


Abb. 2.4: ^{11}B-NMR-Spektrum der Reaktionslösung einer Umsetzung von $Me_2B\text{-}OMe$ mit 2 $LiSiMe_3$ bei $-20^{\circ}C$ in n-Hexan.
Die kleineren Signale sind nicht eindeutig zuzuordnen. Während die Signale bei -34,5 und -52 ppm möglicherweise Isomere von 22 und 20 sind, könnte das Signal bei -20 ppm Lithium-tetramethylborat zugeordnet werden.

Umso mehr überrascht die sehr selektive Reaktion von 1 mit Tris-(tert.-butyl)methoxydiboran(4) 18 zu dem erstaunlich stabilen Tris(tert.-butyl)(trimethylsilyl)diboran(4) 26^+ nach (2.11).

+ Dieses Experiment und die Untersuchung von 7 wurden in Zusammenarbeit mit H.POMMERENING[23] durchgeführt.



(2.11)

H.POMMERENING[23] fand bei seinen Untersuchungen zur Darstellung tetraalkylierter Dibor(4)-Verbindungen, daß die zur Redoxdisproportionierung neigenden elektronenarmen Diborverbindungen durch die Einführung sterisch anspruchsvoller Substituenten an den Bor-Atomen, z.B. tert.-Butylgruppen, kinetisch stabilisiert werden können.
Die Umsetzung von tert.-Butyllithium mit Tetramethoxydiboran(4) führte jedoch nicht zu dem erwarteten Tetrakis(tert.-butyl)diboran(4) sondern blieb auf der Stufe des Tris(tert.-butyl)methoxydiboran(4), 18, stehen. Der letzte Substitutionsschritt wird durch die sterischen Verhältnisse vereitelt. Die weniger Raum beanspruchende Trimethylsilylgruppe[+] dagegen erlaubt die Bildung des zum Austausch gegen die Methoxygruppe notwendigen vierfachkoordinierten Übergangszustandes am Bor.

Nach Sublimation im Hochvakuum fällt 26 in über 75 proz. Ausbeute an. Es ist das erste Beispiel eines Trimethylsilylborans, das ohne elektronisch das Bor-Atom absättigende π-Donatoren beständig ist[++].

[+]Der geringe Raumbedarf in der Nähe des Bor-Atoms läßt sich auf die im Vergleich zur B-C-Bindung längere B-Si-Bindung zurückführen.

[++]Auch Methyllithium reagiert mit 18 ebenfalls unter Substitution zu dem Tris(tert.-butyl)methyldiboran(4). Die Ausbeuten werden bei dieser Reaktion aber durch störende Anionbildung und anschliessende Zersetzung des entstandenen Borates herabgesetzt. Auch die thermische Stabilität dieses Tetraalkyldiborans(4) ist deutlich verringert.

Die Thermolyse von 26 bei 70°C in deuteriertem Benzol wurde NMR-spektroskopisch verfolgt. Nach 17 Stunden waren 95% von 26 zerfallen. 26 ist damit thermisch stabiler als Tris(tert.-butyl)methoxydiboran(4), 18, und zeigt beispielhaft, wie durch Einführung sperriger Gruppen thermodynamisch instabile Verbindungsklassen kinetisch vor dem Zerfall geschützt werden können.

Das signalreiche ^{11}B-NMR-Spektrum der bei der thermischen Zersetzung von 26 anfallenden Produkte deutet die Komplexität der eingetretenen Reaktionen an. Entstanden sind vor allem zahlreiche Trialkyl- und Alkylborane; sie führen zu einem sehr unübersichtlichen "Signalgebirge" [23]. Das ^{1}H-NMR-Spektrum enthält zwei sehr breite, unaufgelöste Signalgruppen im Bereich der Alkyl- (um 1 ppm) und Silylprotonen (um 0 ppm).

Die elektronischen Verhältnisse in 26 spiegeln sich in dem ^{11}B-NMR-Spektrum der Verbindung wider (siehe Abs. 7.4.1.). Der außergewöhnliche paramagnetische Shift des silylsubstituierten Bor-Atoms (126,9 ppm) dehnt den Bereich der ^{11}B-NMR-chemischen Verschiebungen um über 30 ppm zu tiefem Feld aus.

Die Umsetzung von 1 mit Bis(tert.-butyl)bismethoxydiboran(4), 19, fügt sich wieder in das generelle Reaktionsschema ein. Als Produkte dieser Reaktion waren mehrere Borate entstanden (siehe Abb. 2.5). Die ^{11}B-NMR-chemischen Verschiebungen lassen darauf schließen, daß es sich um dieselben Verbindungen wie bei der Umsetzung von Bis(tert.-butyl)methoxyboran, 17, mit 1 entstandenen handelt.

Die Reaktionen von 1 mit 17, 18 und 19 sind in Abb. 2.5 schematisch zusammengefaßt. Eine plausible Erklärung für die zunächst verwirrenden Ergebnisse geben die folgenden Überlegungen.

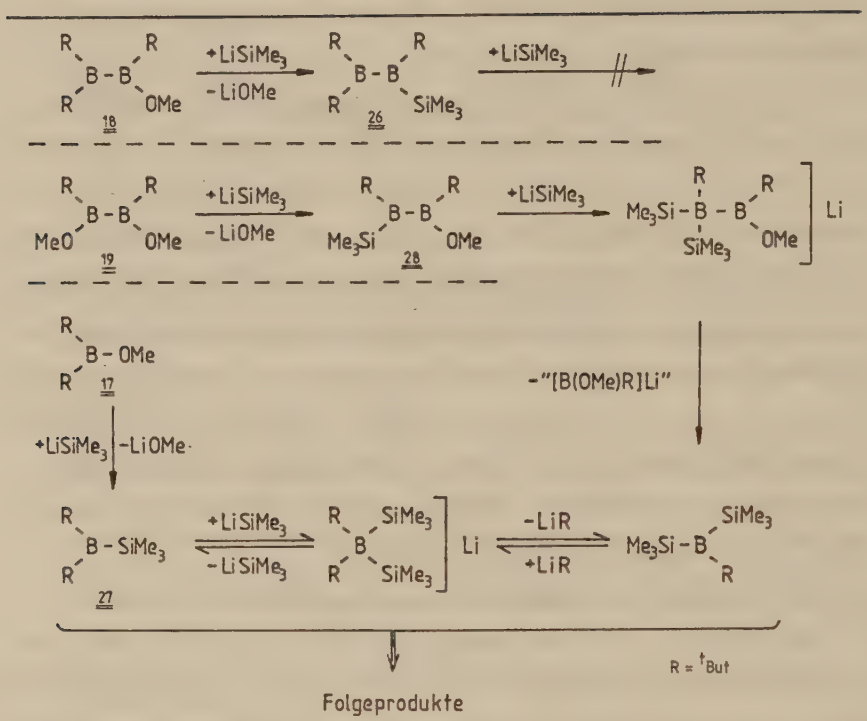


Abb. 2.5: Reaktionen von 1 mit tert.-Butylmethoxyboranen

Ausschlaggebend für den Reaktionsverlauf sind die sterischen Verhältnisse in den Borverbindungen. Geht man davon aus, daß bei den Boranen 17, 18 und 19 zunächst eine Methoxygruppe durch eine Trimethylsilylgruppe substituiert wird, so wird ein weiterer Angriff eines Trimethylsilyl-Anions allein bei 26 durch die gute Abschirmung der zentralen Bor-Atome verhindert. Das Kalottenmodell zeigt, daß dagegen der Zutritt eines Silyl-Anions an das Bor-Atom im Bis(tert.-butyl)(trimethylsilyl)boran 27 räumlich noch möglich ist. Bei der schrittweisen Silylsubstitution von 19 wird zunächst

das unsymmetrische Diboran(4) 28 gebildet. Wie sich bei den Umsetzungen der Methylmethoxyborane mit 1 zeigte, reagieren die höher silylsubstituierten und damit Lewis-acideren Borane rascher mit den Silyl-Anionen weiter als die höher methoxylierten Borane (2.10). So wird auch bei 28 der Angriff eines weiteren Trimethylsilyl-Anions am bereits substituierten Bor-Atom schneller erfolgen als an dem Bor-Atom, das die Methoxygruppe trägt. Das gebildete Anion ist augenscheinlich instabil und zerfällt unter Spaltung der B-B-Bindung. Die in der Abb. 2.5 gezeigten Gleichgewichte machen das Entstehen der gleichen Produkte bei den Umsetzungen von 17 und 19 mit 1 verständlich. Als Folgeprodukte können, wie bereits angedeutet wurde, Isomerisierungen der tert.-Butyl-Liganden etc. auftreten.

2.4. Reaktionen mit Alkylthioboranen

Beim Übergang von Alkoxyboranen zu Alkylthioboranen treten im Reaktionsablauf mit Lithium-Organylen Unterschiede auf. Beispielhaft ist der Vergleich der Umsetzungen des zu 1 homologen tert.-Butyllithium mit Trimethoxyboran 8 und Trimethylthioboran, 15. Während tert.-Butyllithium mit 8 in rascher Reaktion zu Tri-(tert.-butyl)boran, 14, abreagiert, ohne daß die Zwischenprodukte gefaßt werden können, lassen sich bei der Umsetzung mit 15 bei entsprechender Stöchiometrie auch die mono- und disubstituierten Borane isolieren (2.6a und b). Dieses unterschiedliche Reaktionsverhalten kann auf die größere Lewis-Acidität von 15 zurückgeführt werden+.

+Während bei der B-O-Bindung ein ausgeprägter π-Rückbindungsanteil nachgewiesen ist[24], ist bei der B-S-Bindung dieser Bindungsanteil nur in geringem Maß vorhanden[15,25]. Daher sind Alkylthioborane stärker Lewis-acid.

Bei der Substitution des Methylthioliganden gegen einen Alkylliganden ändert sich die Lewis-Acidität des Bor-Atoms kaum mehr. Vor allem bei Einführung sterisch anspruchsvoller Alkylliganden, die das Bor-Atom gut abschirmen, wird die Reaktion der weniger substituierten Alkylthioborane mit den Alkyl-Anionen kinetisch begünstigt.

Diese Beeinflussung des Reaktionsverhaltens läßt sich auch auf die Reaktionen von 1 mit Alkylthioboranen übertragen. Ein NMR-Versuch zeigte, daß bei einer Umsetzung von einem großen Überschuß an Trimethylthioboran, 15, mit 1 keine Borate gebildet werden[+]. Erst bei höherer Konzentration des Silyl-Anions wurden auch bei dieser Reaktion Silylborate (20, 21) beobachtet.

Bei der Umsetzung von Bis(tert.-butyl)methylthioboran 16 mit 1 im Mol-Verhältnis 1 : 1 entstanden nur in Spuren Silylborate. Erst bei einem größeren Zusatz von 1 wurden ähnliche Borate wie bei der Umsetzung von 17 im ^{11}B-NMR-Spektrum der Reaktionslösung beobachtet. Als Hauptprodukte der Reaktion waren dreifachkoordinierte Borane entstanden. Die destillative Aufarbeitung (Sdp.: 60 °C bei 10^{-3} Torr) führte zur Anreicherung einer farblosen, viskosen Flüssigkeit, deren sehr breites ^{11}B-NMR-Signal bei 90 ppm lag. Das ^{1}H-NMR-Spektrum deutete aufgrund eines unaufgelösten Signalberges im Alkylgruppenbereich auf die Isomerisierung der tert.-Butylliganden hin. Auch mehrere Silylprotonensignale waren zu erkennen. Die Identifizierung dieses Produktes oder Produktgemisches gelang nicht. Auch ein Massenspektrum gab keine

---

[+]Wahrscheinlich entstehen $Me_3Si\text{-}B(SMe)_2$ ($\delta^{11}B$ = 72 ppm) und $(Me_3Si)_2B\text{-}SMe$ ($\delta^{11}B$ = 83 ppm).

weiteren Hinweise zur Konstitution der Verbindungen. Es erscheint allerdings unwahrscheinlich, daß sich das Di(tert.-butyl)trimethylsilylboran, 27, gebildet hat, da für diese Verbindung ein zu noch tieferem Feld verschobenes Signal zu erwarten ist+.

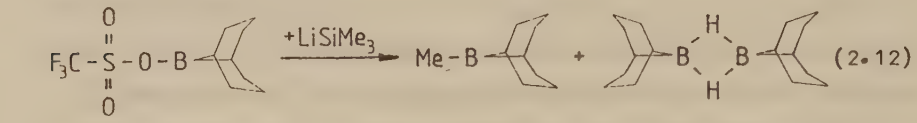
Das sterisch weniger anspruchsvolle 9-Methylthio-9-BBN, 13, reagierte mit 1 im stöchiometrischen Verhältnis 1 : 1 zu einer breiten Produktpalette. Neben nicht umgesetztem 13 waren 9-BBN, 4, und Lithium-bis(trimethylsilyl)-9-BBN-at, 24, sowie weitere nicht zu bestimmende Produkte entstanden.

2.5. Reaktion mit 9-Trifluormethylsulfonato-9-BBN

Die Steigerung der Lewis-Acidität der Borane bei der Umsetzung mit 1 führt nach den in den Abschnitten 2.3. und 2.4. vorgestellten Ergebnissen zur Vermeidung der Silylboratbildung. Demnach sollten auch Borane mit einer B-O-Bindung, deren π-Bindungsanteil sehr klein ist, aufgrund der höheren Acidität nicht direkt zu Silylboraten reagieren. Ist -OX eine gute Abgangsgruppe, so sollte die Boratbildung zusätzlich benachteiligt werden. Das 9-Trifluormethylsulfonato-9-BBN, 3c, das unlängst von T.INOUE und T.MUKAIYAMA[26] dargestellt wurde, zeigt diese Eigenschaften. Seine ^{11}B-NMR-chemische Verschiebung deutet die geringe π-Rückbindung in der B-O-Bindung an. Mit 65 ppm liegt das Resonanzsignal 12 ppm tieffeldverschoben gegenüber dem üblichen Dialkylal-

+Das ^{11}B-NMR-Signal des Tris(trimethylsilyl)silyl-di(tert.-butyl)borans, 49, liegt bei 106 ppm. Bei Umsetzung von Di(tert.-butyl)-bromboran mit $Al(SiMe_3)_3 \cdot OEt_2$ trat kurzzeitig ein Signal bei 104 ppm auf.

koxyboran-Shiftbereich[+]. Die 1 : 1 Umsetzung mit $\underline{1}$ wurde unter -90°C durchgeführt. Wie das ^{11}B-NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigte, bildete sich aber 9-Methyl-9-BBN, $\underline{\underline{29}}$, (30 proz.) und 9-BBN, $\underline{4}$, (70 proz.) und zahlreiche nicht borhaltige Alkylsilylverbindungen.



(2.12)

$\underline{\underline{3c}}$ ähnelt damit in seinem Reaktionsverhalten den Halogenboranen; es wird ein analoger mechanistischer Reaktionsablauf eingeschlagen (siehe Abs. 2.2.).

2.6. Reaktionen mit Trialkylboranen

Bor-Kohlenstoff- und Bor-Wasserstoff-Bindungen werden von Organometallverbindungen im allgemeinen nicht gespalten. Borane der allgemeinen Form $R_{3-x}BH_x$ (x = 0,1,2,3) reagieren daher in der Regel unter Addition mit Lithium-Organylen[27]. Sie unterbleibt, wenn die Ligandensphäre das zentrale Bor-Atom gegen einen Angriff des Anions abschirmt. H.C.BROWN und G.W.KRAMER[28] beschreiben ein sehr eindrucksvolles Beispiel für dieses Wechselspiel zwischen Reaktivität und sterischen Verhältnissen (Abb. 2.6):

[+]Das ^{11}B-NMR-Signal von 9-Methoxy-9-BBN liegt bei 52 ppm[42].

29 reagiert mit tert.-Butyllithium in n-Hexan nicht. Methyllithium dagegen addiert quantitativ an 9-tert.-Butyl-9-BBN, 30, da das kleine Methylanion so nahe an das zentrale Bor-Atom heranreicht, daß eine bindende Wechselwirkung möglich wird.

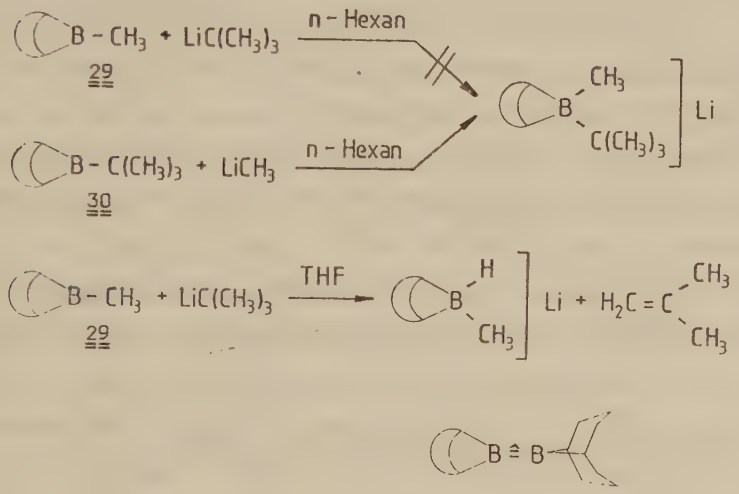


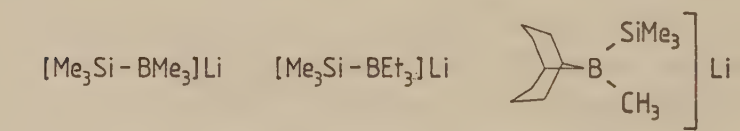
Abb. 2.6: Reaktionen von 9-Alkyl-9-BBN mit Lithiumalkylen

In einem polaren Lösungsmittel - z.B. THF - reagiert dagegen auch tert.-Butyllithium mit 29. Allerdings greift hier der hydridische Wasserstoff einer Methylgruppe des Anions 29 nucleophil an. Der Einfluß der Polarität des Lösungsmittels auf die Funktionalität der Anionen wird an diesem Beispiel besonders deutlich[+]. Die beschriebenen Reaktionen zeigen außerdem, daß der Reaktionsweg nicht durch die Natur der gebildeten Produkte sondern durch die Eigenschaften der Ausgangsverbindungen bestimmt wird. Die Umsetzungen werden also kinetisch kontrolliert.

Wie die folgenden Beispiele zeigen, verhält sich 1 gegenüber Trialkylboranen wie ein Lithiumorganyl.

In n-Hexan-Lösung addiert sich 1 quantitativ an Trimethylboran und Triethylboran. In Ausbeuten von über 90% können die reinen Silylborate 31 und 32 isoliert werden.

Im Gegensatz zu tert.-Butyllithium bildete 1 auch mit 29 ein Silylborat, 33. Somit wirkt sich auch bei dieser Reaktion der



31 32 33

gegenüber tert.-Butyllithium geringere Raumbedarf der Trimethylsilylgruppe[++] aus.

Erst in der tert.-Butyl-Verbindung 30 wird das zentrale Bor-Atom so stark abgeschirmt, daß das Silylanion nicht mehr in bindende

---

[+]Die Hydrierungseigenschaften von tert.-Butyllithium wurden von H.C.BROWN und Mitarbeitern genauer untersucht[29].

[++]Siehe Fußnote Seite 30

Wechselwirkung treten kann. Bei Zugabe eines polaren Lösungsmittels bildet sich in exothermer Reaktion Lithium-9-methyl-9-(tert.-butyl)-9-BBN-at[+]. Damit wird auch die Parallele zu dem homologen tert.-Butyllithium hinsichtlich des Lösungsmitteleinflusses sichtbar. Allerdings tritt hier wegen der schwächeren Si-C-Bindung der Kohlenstoff als nucleophiles Teilchen auf[++].

2.7. Reaktion mit 9-BBN

In Abschnitt 2.6. wurde bereits angedeutet, daß Borwasserstoffe mit Nucleophilen zu Boraten reagieren. Die Umsetzungen von Diboran und Borwasserstoff-THF-Lösungen mit $\underline{1}$ werden in einem späteren Kapitel detailliert behandelt. An dieser Stelle soll nur die Reaktion des 9-BBN, $\underline{4}$, als Vertreter eines Alkylhydridoborans mit $\underline{1}$ vorgestellt werden.

Die Umsetzung nach (2.13) führt nicht wie erwartet zu Lithium-9-Hydrido-9-(trimethylsilyl)-9-BBN-at. Wie das ^{11}B-NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt (Abb. 2.7) werden die beiden "symmetrischen" Borate $\underline{\underline{24}}$ und $\underline{\underline{34}}$ gebildet.

Das völlig analoge Verhalten von $\underline{1}$ im Vergleich zu den Lithium-Organylen mit $R_{3-x}BH_x$-Verbindungen, das im Abschnitt 2.6. bereits herausgestellt wurde, findet auch bei dieser Reaktion Bestätigung. So konnten J.C.HUBBARD und G.W.KRAMER[30)] bei den Umsetzungen von $\underline{4}$ mit Methyl- und n-Butyllithium ebenfalls die glatte Bildung von $\underline{\underline{34}}$ und den entsprechenden 9,9-Dialkyl-9-BBN-aten nachweisen.

[+]Dieses Borat wurde nicht isoliert. In unabhängiger Synthese wurde es über die bekannte Reaktion dargestellt[28)]. Die ^{11}B-NMR-chemischen Verschiebungen waren identisch.

[++]Siehe auch Seite 18

Tert.-Butyllithium reagierte mit 4 allerdings in unübersichtlicher Weise. Da die Autoren alle Reaktionen in THF durchführten, wird dieses komplexe Verhalten des zu 1 homologen Anions aufgrund geänderter Funktionalität verständlich (siehe Abs. 2.7.).

4 1 24 (2.13)

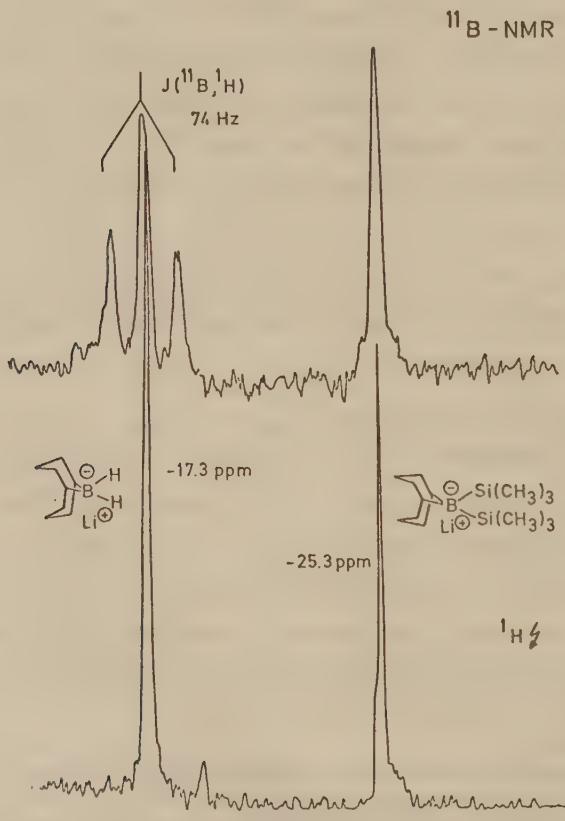


Abb. 2.7: ^{11}B-NMR-Spektrum der Reaktionslösung der Umsetzung nach (2.13) nach THF-Zugabe

2.8. Eigenschaften der Trimethylsilylborate

Alle hier vorgestellten Trimethylsilylborate sind farblose, mikrokristalline Substanzen, die in inerter Atmosphäre bei Raumtemperatur unbegrenzt haltbar sind. Oberhalb ihrer Schmelzpunkte, die zwischen 80°C und 130°C liegen, zersetzen sich die Verbindungen. In Lösung werden auch nach 36 Stunden bei 80°C keine Zerfallsreaktionen beobachtet.
Im Hochvakuum lassen sich alle Verbindungen unzersetzt sublimieren. Der alkylboranartige Geruch der Substanzen läßt mit zunehmender Trimethylgruppensubstitution stark nach. An Luft entzünden sich $\underline{\underline{31}}$, $\underline{\underline{32}}$ und $\underline{\underline{22}}$ spontan, die anderen Verbindungen rauchen, und $\underline{\underline{20}}$ wird nur noch langsam oxydiert.
Alle Substanzen lösen sich sehr gut in Ethern und gut in Aromaten. In aliphatischen Kohlenwasserstoffen nimmt die Löslichkeit mit der Zahl der Silylsubstituenten rasch ab. Während $\underline{\underline{20}}$ und $\underline{\underline{21}}$ nur bei tiefer Temperatur aus Pentan ausfallen, lassen sich $\underline{\underline{33}}$ und die disilylierten Borate in siedendem n-Hexan leicht umkristallisieren. $\underline{\underline{23}}$ und $\underline{\underline{24}}$ sind schwerlöslich.

2.9. Reaktionen der Trimethylsilylborate mit Elektrophilen

Vorversuche haben gezeigt, daß die Trimethylsilylborate sehr langsam mit Chlortrimethylsilan, Jodmethan und Benzylchlorid reagieren. Mit dem aggressiveren Dimethylbromboran und Aluminiumchlorid tritt rasch Zersetzung ein. Die unübersichtlichen Reaktionen, die sich in sehr komplexen NMR-Spektren widerspiegelten, lassen keine Aussagen über die Art der entstandenen Verbindungen zu. Die in letzter Zeit begonnenen Untersuchungen über die Reaktionen von

Tetraalkylboraten mit Elektrophilen[28,31] kann man nicht auf die Silylborate übertragen. Die offenbar sehr instabilen dreifachkoordinierten Trimethylsilylborane, die bei den Umsetzungen zunächst gebildet werden können[+], zersetzen sich sehr rasch. Allerdings stehen die bisher durchgeführten Untersuchungen erst am Anfang und eine intensive Bearbeitung kann durchaus zu ganz anderen und eindeutigen Ergebnissen führen.

[+] Bei der Umsetzung von 21 mit Chlortrimethylsilan wird im Verlauf der Reaktion kurzzeitig im ^{11}B-NMR-Spektrum ein Signal bei 108 ppm, das auf die Bildung eines Silylborans hinweist, beobachtet.

2.1o. Massenspektroskopische Untersuchungen

Die Flüchtigkeit der Alkylsilylborate im Hochvakuum gab Anlaß zu massenspektroskopischen Untersuchungen dieser Verbindungen.

Die Spektren wurden jeweils bei Ionisierungsenergien von 70 und 15 eV aufgenommen. Bei höherer Energie traten die schwereren Fragmente nur in geringer Intensität auf. Neben dem Trimethylsilyl-Kation, das den Basispeak bildete, waren vor allem die sehr stabilen Dialkylbor-Kationen und das Lithiumion zu erkennen. Die Diskussion wird daher auf die bei 15 eV gemessenen Massenspektren beschränkt. Die zu Aufklärung über Fragmentierungsschritte wichtigen metastabilen Peaks wurden den 70 eV-Spektren entnommen. In den Abbildungen 2.8 bis 2.12 werden Vorschläge für die Fragmentierungen vorgestellt.

Die Stabilität der Molekülionen fällt mit abnehmender Zahl der am Bor gebundenen Silylgruppen charakteristisch ab. Bei 20 ist der Molekülpeak zugleich der Basispeak, bei 23 tritt er nur noch zu 3% auf.

Die Abspaltung eines Trimethylsilylradikals führt bei 21, 22 und 24 zu sehr stabilen Fragmenten, die die Basispeaks für die Spektren dieser Verbindungen ergeben. Bei 23 wird das nach Austritt eines Trimethylsilylradikals entstehende $LiBMe_3^+$ nur zu 3% beobachtet, obwohl dieses Ion im Massenspektrum von Lithiumtetramethylborat bei 18 eV 50% Intensität relativ zu dem Dimethylborkation-Basispeak erreicht[32]. Die Konzentration der Fragmente, die durch Abspaltung eines Methylradikals entstehen, bleibt klein. Nur bei 20 gewinnt dieser Fragmentierungsschritt

Bedeutung, möglicherweise infolge der guten Abschirmung der zentralen Bor-Silizium-Einheit. Ein Fragment M-1 tritt nicht auf.

Ein Vergleich mit den trimethylsilylsubstituierten Methanen zeigt große Unterschiede[33]. Während das Fragment M-15 im 15 eV und im 70 eV-Spektrum nur sehr schwach auftritt, wird bei den Silylmethanverbindungen das Signal dieser Ionen zum Basispeak. Die Molekülionen dieser Verbindungen bleiben intensitätsschwach.

Der Bruch einer B-Si-Bindung führt demnach zu recht stabilen Fragmenten und erfolgt rascher als die Spaltung einer Si-C-Bindung. Die B-C-Bindung bleibt dagegen unangegriffen.
Die feste Haftung des Lithiums an den Fragmentkomplexen findet eine Parallele beim Lithium-tetramethylborat[32]. Offenbar bilden Lithium-haltige Silylborateinheiten stabile, kationische Fragmente. Lithium-freie Alkylsilylboran-Bruchstücke werden nur mit geringer Intensität beobachtet. Lediglich bei 22 findet man Peaks für $MeB(SiMe_3)_2^{\bullet+}$ und $Me_2B(SiMe_3)^{\bullet+}$ mit einer relativen Häufigkeit, die mehr als 5% beträgt. Die Bildung eines Tris(trimethylsilyl)boran-Radikalkations unterbleibt völlig! Dialkylbor Ionen werden bei 22, 23 und 24 beobachtet. In den Verbindungen 20 und 21, die keine oder nur eine B-C-Bindung aufweisen, findet man keine Ionen dieser Art. Damit ist eine Wanderung der Methylgruppen vom Silizium zum Bor während oder kurz nach der Ionisation ausgeschlossen.
Eine überraschende Fragmentierungsreaktion führt zur Bildung von Polysilanen. Verbindung 20 spaltet im ersten Fragmentierungs-

schritt neben dem Trimethylsilyl- und dem Methylradikal Lithiumtetramethylborat ab. Das resultierende radikal-ionische Bruchstück, das im Spektrum mit 81% Intensität relativ zum Basispeak den zweitintensivsten Peak stellt, hat die formale Zusammensetzung $Me_8Si_4^{\bullet+}$, was durch die exakte Übereinstimmung des theoretischen mit dem gemessenen Isotopenmuster und die nachfolgenden Abbauprodukte bestätigt wird. Die direkte Entstehung dieses Ions aus dem Molekülion wird durch einen metastabilen Peak eindeutig belegt.

Dieser Fragmentierungsschritt reizt zu Überlegungen über den Mechanismus. Mit der Ionisierung des tetraedrischen $B(SiMe_3)_4^+$-Ions könnte es zu einer Umhybridisierung der Orbitale der Bindungspartner kommen. Dabei wandert das zentrale Bor-Atom aus der tetraedrischen Umgebung der Trimethylsilylgruppen heraus und rückt an die Spitze einer so gebildeten Pyramide. Über einen nucleophilen Angriff von vier Methylgruppen, die jeweils von einem der vier Silizium-Atome zum apikalen Bor-Atom hinreichen, wird die sterisch stark gespannte quadratische Grundfläche der Trimethylsilylgruppen entlastet. Unter Abspaltung von Lithiumtetramethylborat und Neuknüpfung von Si-Si-Bindungen bildet sich das Polysilan-Radikalkation. Diese Fragmentierungsreaktion findet man auch bei 21. Hier tritt - allerdings in geringer Intensität - ebenfalls ein Polysilan auf. Die Knüpfung von Si-Si-Bindungen läßt sich selbst bei 22 aufgrund des Auftretens des $Me_5Si_2^+$-Ions erkennen.

Der Fragmentierungsweg zur Bildung dieses Bruchstückes, wie er in Abb. 2.10 angegeben wird, ist rein formal zu betrachten. Die Abspaltung des $LiBMe_2$ sowohl als ein Teilchen oder auch durch gleichzeitiges Austreten eines Lithium-Atoms und eines Dimethylbor-Radikals scheint möglich[32].
Auch die direkte Bildung aus dem Molekülion unter Abspaltung des Teilchens $LiBMe_3^{\bullet}$ wäre denkbar.
Mit abnehmender Zahl von Silylsubstituenten am Bor tritt bei den untersuchten Boraten die Bildung des Trimethylsilyl-lithium-Radikalkations in den Vordergrund. Bei 23 stellt dieses Bruchstück sogar den Basispeak dar. Auch hier läßt die exakte Übereinstimmung von theoretischem und gemessenem Isotopenmuster des Signals keinen Zweifel an der Bildung dieses Fragmentes.
Dieser Trend kann im Zusammenhang mit dem zunehmenden Austrittsvermögen eines Dialkylbor-Radikals oder des Trimethylborans gesehen werden. Offenbar nimmt die Stabilität bzw. die Abspaltungstendenz in der Reihe $Me\text{-}B\text{-}SiMe_3^{\bullet} < Me_2B^{\bullet} < Me_3B$ zu. Die massenspektroskopische Untersuchung des Trimethylsilyl-lithiums, die R. SCHWERTHÖFFER[8] durchführte, gab keine Hinweise auf die Bildung eines monomeren $LiSiMe_3^{+\bullet}$, da in diesem Fall die zur Aufspaltung der oligomeren Clusterstrukturen notwendigen Energien offenbar die Bildung dieses Bruchstückes vereiteln.
Der weitere Abbau dieses Radikalkations kann unter Austritt eines Lithium-Atoms zum $SiMe_3^+$ oder unter Abspaltung eines

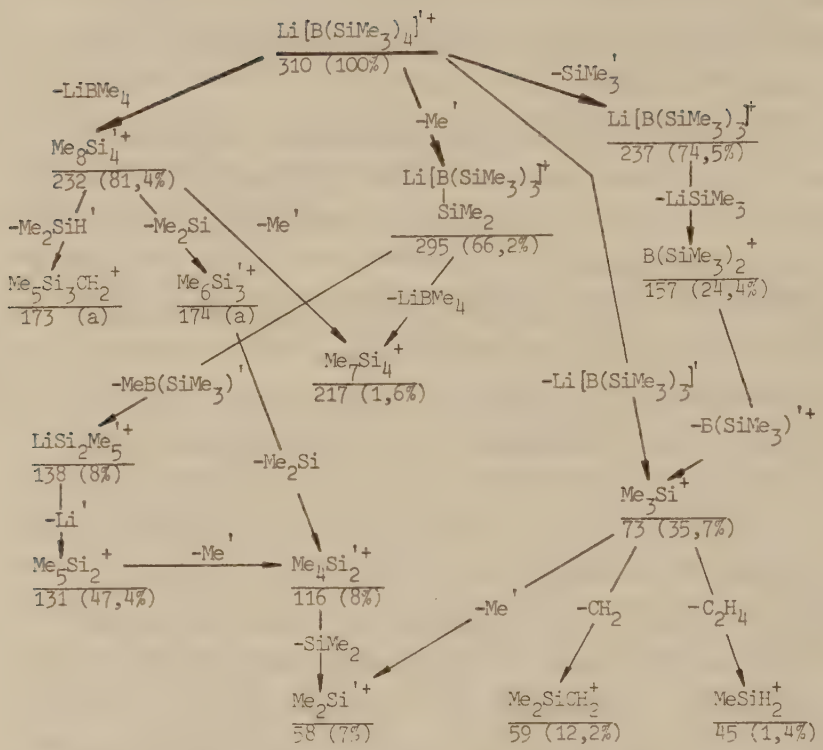
Trimethylsilyl-Radikals zum Lithium-Ion erfolgen. In geringem Umfang wird durch Austritt eines Methylradikals auch das $LiSiMe_2^+$ -Ion gebildet.

Die Entstehung der kleinen Silylfragmente mit den Massen 59 und 58 und Intensitäten bis zu 15% (22), werden bei Tetramethylsilan und anderen vergleichbaren Verbindungen nicht in diesem Maße beobachtet[33, 34].

Eine Reihe von Fragmentierungsschritten in den Abbildungen 2.8 - 2.12 haben daher formalen Charakter.

Das Massenspektrum von 26 ließ sich bisher wegen noch zahlreicherer Fragmentierungswege nicht in gleichem Maße auswerten. Wasserstoffabspaltungen und die komplexen Zerfallswege der tert.-Butylgruppen führen häufig zu unübersichtlichen Signalgruppenüberlagerungen und erschweren die Zuordnung. An dieser Stelle soll daher nur darauf hingewiesen werden, daß die hohe Austrittstendenz des tert.-Butyl-Radikals und die relativ leichte Spaltbarkeit der B-B-Bindung zu einem merklichen Anstieg der Bruchstücke führt, die unter Erhalt einer Bor-Silizium-Bindung entstehen[+].

[+] Eine detaillierte Darstellung gibt hierzu H.POMMERENING[23].



Aufnahmebedingungen: 25°C / 15 eV

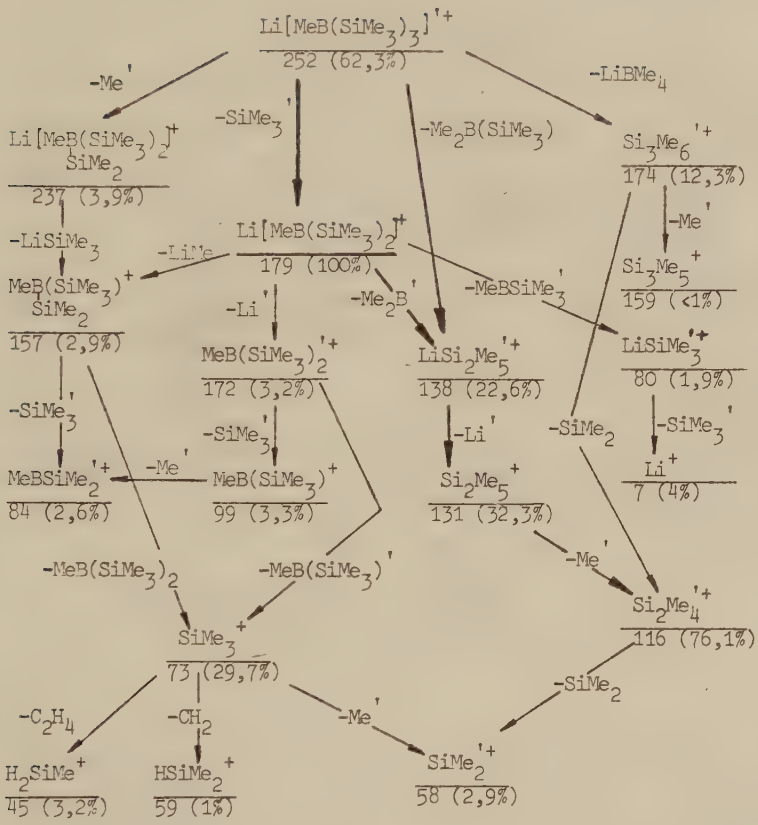
metastabile Peaks im 70 eV - Spektrum:

metastabiler Peak	Mutterion	Tochterion	Neutralteilchen
281	310	295	15 ≙ Me'
173	310	232	78 ≙ $LiBMe_4$
145,5	174	159	15 ≙ Me'
129,5	232	173	59 ≙ Me_2SiH'
121,3	295	189	106 ≙ $LiBMe(SiMe_3)$

(isotopenbereinigt für ^{28}Si, ^{11}B, ^{7}Li)

(a): Überlagerte Signale - Summe der Intensitäten 28,6%.

Abb. 3.8.: Fragmentierung von Lithium-tetrakis(trimethyl-silyl)borat 20.



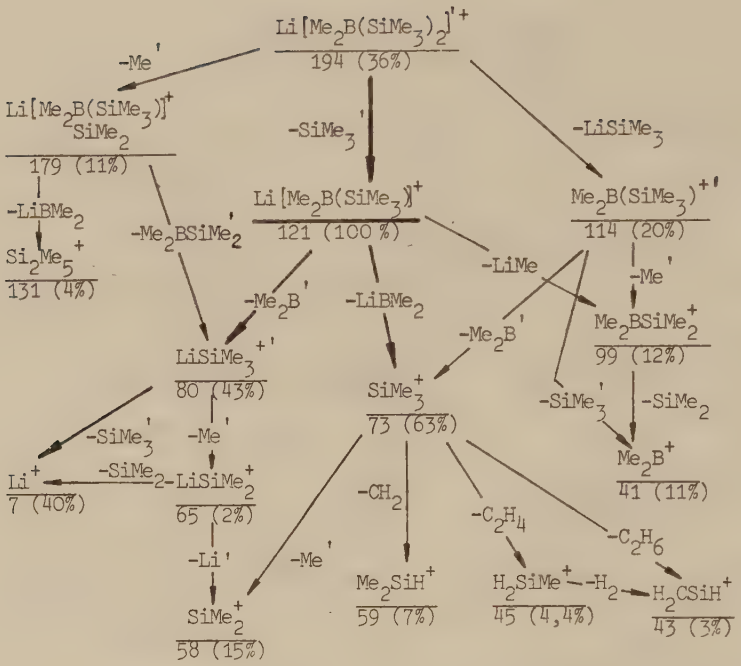
Aufnahmebedingungen: 25°C / 15 eV

metastabile Peaks im 70 eV - Spektrum:

metastabiler Peak	Mutterion	Tochterion	Neutralteilchen
145,5	174	159	15 ≙ Me'
127	252	179	73 ≙ $SiMe_3'$
106	179	138	41 ≙ BMe_2'
75,5	252	138	114 ≙ $Me_2B(SiMe_3)$

(isotopenbereinigt für ^{28}Si, ^{11}B, ^{7}Li)

Abb. 2.9.: Fragmentierung von Lithium-tris(trimethylsilyl)methylborat 21.



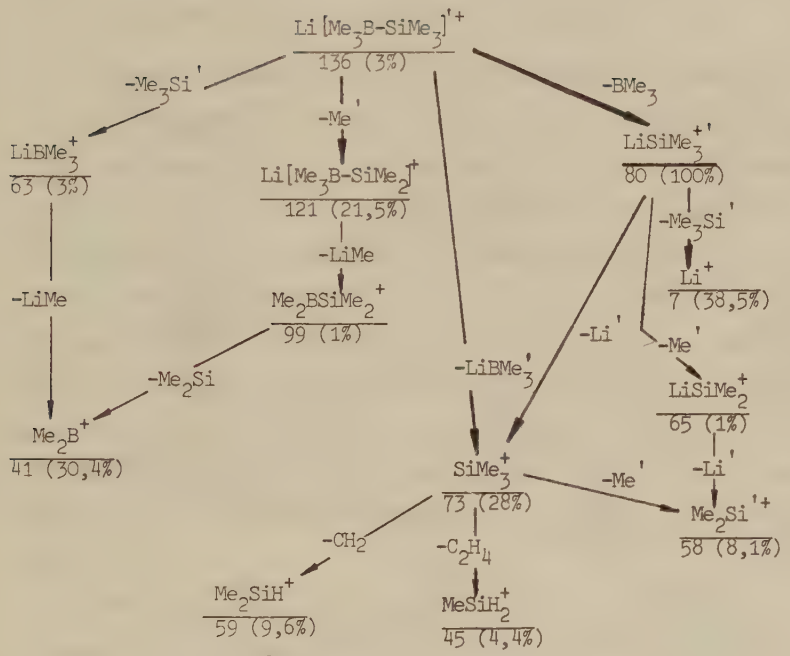
Aufnahmebedingungen: 25°C / 15 eV

metastabile Peaks im 70 eV - Spektrum:

metastabiler Peak	Mutterion	Tochterion	Neutralteilchen
95,5	179	131	48 ≙ $LiBMe_2$
75,5	194	121	73 ≙ $SiMe_3$
54	99	73	26 ≙ MeB

(isotopenbereinigt für ^{28}Si, ^{11}B, ^{7}Li)

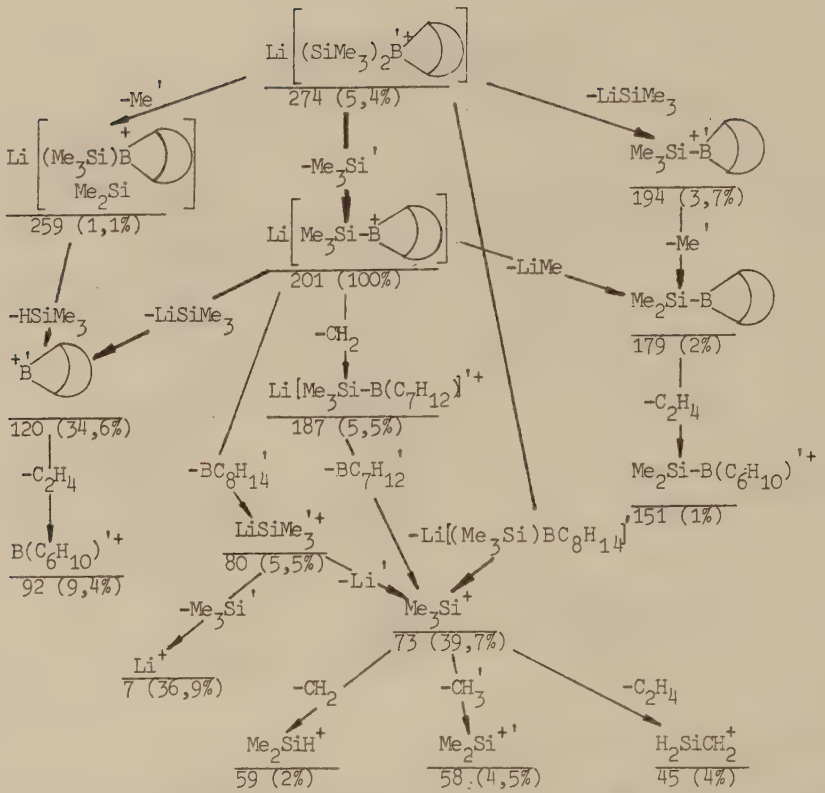
Abb. 2.10.: Fragmentierung von Lithium-bis(trimethylsilyl)bismethylborat 22.



Aufnahmebedingungen: 50°C / 15 eV

Im 70 eV - Spektrum wurden keine metastabile Peaks beobachtet.
(isotopenbereinigt für ^{28}Si, ^{11}B, ^{7}Li)

Abb. 2.11.: Fragmentierung von Lithium-(trimethylsilyl)-trimethylborat 23.



Aufnahmebedingungen: 90°C / 15 eV

metastabile Peaks im 70 eV - Spektrum:

metastabiler Peak	Mutterion	Tochterion	Neutralteilchen
174,5	201	187	14 ≙ CH_2
160	201	179	22 ≙ LiMe,
147,5	274	201	73 ≙ $SiMe_3$
74,5	194	120	74 ≙ $HSiMe_3$
70,5	120	92	28 ≙ C_2H_4

(isotopenbereinigt für ^{28}Si, ^{11}B, ^{7}Li)

Abb.2.12.: Fragmentierung von Lithium-9,9-bis(trimethylsilyl)-9-BBN-at 24.

2.11. Zusammenfassung - Vergleich der Reaktivität des Trimethylsilyl-lithiums mit Lithiumalkylen.

Eine zusammenfassende Betrachtung der vorgestellten Reaktionen zeigt eine große Ähnlichkeit im reaktiven Verhalten von 1 und Lithiumalkylen. Die Bildung von Boraten bei der Umsetzung mit Alkylboranen - vor allem die Reaktion mit 9-BBN - belegen dies eindrucksvoll. Ebenso weisen die Umsetzung mit funktionellen Organoboranen auf das analoge Verhalten hin. Die Reaktionen mit Alkoxyboranen führen zur Substitution der Alkoxygruppen gegen die Trimethylsilyl- bzw. Alkylgruppen am Bor. Die ausgeprägte Tendenz zur Boratbildung bei 1 zum Unterschied von Lithiumalkylen+ überrascht allerdings. Die bevorzugte Bildung und hohe Stabilität der Silylborate läßt sich nicht auf einfache Weise erklären.

Die Umsetzungen von 1 mit den Lewis-acideren Alkylthio- und Halogenboranen deuten ebenfalls auf einen Reaktionsablauf hin, der dem der Lithiumalkyle entspricht. Danach erfolgt im ersten Reaktionsschritt die Knüpfung von B-Si-Bindungen (Abs. 2.2). Die Weiterreaktion zu Boraten wird in diesen Fällen aufgrund der höheren Lewis-Acidität der funktionellen Borane weitestgehend unterbunden. Die dreifachkoordinierten Silylborane sind aber im Gegensatz zu den entsprechenden Alkylboranen offenbar labil. Bereits bei tiefen Temperaturen treten Folgereaktionen auf, bei denen die B-Si-Bindung wieder gespalten wird. Diese Folgereaktionen, die wie in Abb. 2.1 vorgeschlagen, über eine

---

+9-Methoxy-9-BBN reagiert mit Lithiumalkylen in glatter Reaktion zu dem 9-Alkyl-9-BBN. Selbst bei der Umsetzung mit Methyllithium unterbleibt die Boratbildung[18].

Wanderung eines nucleophilen Substituenten vom Silizium zum Bor verlaufen, sind bei tetrakoordinierten Boraten nicht möglich. Bei 26 wird das zentrale Bor-Atom sterisch anscheinend so gut abgeschirmt, daß auch in diesem Fall eine intramolekulare Weiterreaktion verhindert wird.

Bei einem direkten Vergleich von 1 mit dem homologen tert.-Butyllithium fällt der deutlich geringere Raumbedarf der Trimethylsilylgruppe in der unmittelbaren Nähe des Bor-Atoms auf, eine Folge der größeren Bindungsabstände zwischen Bor und Silizium und zwischen Silizium und Kohlenstoff, d.h. der sterische Effekt der Trimethylsilylgruppe ist kleiner als jener der tert.-Butylgruppe. Während tert.-Butyllithium mit 29 in n-Hexan nicht reagiert, addiert 1 glatt unter Bildung des Silylborates 33 (Abs. 2.6.).

Die Änderung der Funktionalität der Anionen beim Übergang von einem unpolaren zu einem polaren Lösungsmittel wird bei $LiSiR_3$ und $LiCR_3$ beobachtet. Während tert.-Butyllithium in Ethern jedoch nur hydrierend wirkt, reagiert 1 auch als Methylgruppenüberträger.

Der Grund für die lösungsmittelabhängige Funktionalität der Anionen liegt in den unterschiedlichen Solvatationsbedingungen. Während in unpolaren Lösungsmitteln (aliphatische Kohlenwasserstoffe) die Lithium-Verbindungen als Hexamere oder als Tetramere (tert.-Butyllithium) mit hohen kovalenten Bindungsanteilen vorliegen, solvatisieren polare Ethermoleküle die Lithium-Ionen. Obwohl damit nicht unbedingt die oligomeren Clusterstrukturen aufgebrochen werden[35], verstärkt sich der ionische Charakter

der Lithium-Element-Bindung erheblich. Der resultierende "Ladungsdruck" des Element-Anions auf die direkt gebundenen Substituenten steigert die Nucleophilie dieser Liganden. Die geringere Bindungsenergie der Si-C-Bindung gegenüber der C-C-Bindung erklärt die zunehmend methylierende Wirkung von 1.

3. Darstellung und neue Reaktionen der Amino- und Alkylthiotrimethylsilylborane

3.1. Einleitung

Die "direkte" Umsetzung von Trimethylsilyl-lithium, 1, mit funktionellen Organoboranen führte, wie in Abschnitt 2. gezeigt werden konnte, in der Regel nicht zu stabilen, dreifachkoordinierten Silylborverbindungen. Sterisch wenig gehinderte Silylborane können bereits bei tiefen Temperaturen unter B-Si-Bindungsspaltung weiterreagieren (Abb. 2.2). Andererseits wird selbst die Bildung des räumlich beengten Bis(tert.-butyl)(trimethylsilyl)-borans, 27, infolge der starken Tendenz zur Boratbildung vereitelt (Abs. 2.3.).

In diesem Abschnitt werden Möglichkeiten untersucht, elektronenarme Silylborane auf "indirektem" Wege zu synthetisieren, das heißt zunächst elektronenreiche Silylborane darzustellen und diese direkt oder nach Substitution geeigneter funktioneller Gruppen am Bor - unter Erhalt der B-Si-Bindung - zu alkylieren. Mit der Einführung der sterisch anspruchsvollen tert.-Butylgruppen sollten sowohl intramolekulare Folgereaktionen als auch die Boratbildung unterbunden werden. In Abb. 3.1 wird das Reaktionsschema vorgestellt.

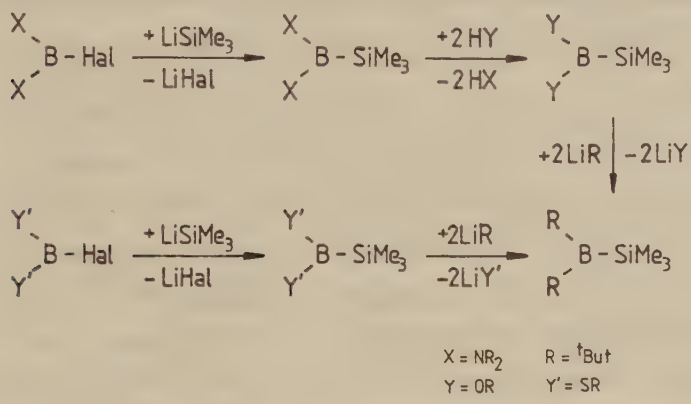


Abb. 3.1: Reaktionsschema zur Darstellung elektronenarmer Trimethylsilylborane über stabile, elektronenreiche Trimethylsilylborane

3.2. Darstellung elektronenreicher Trimethylsilylborane

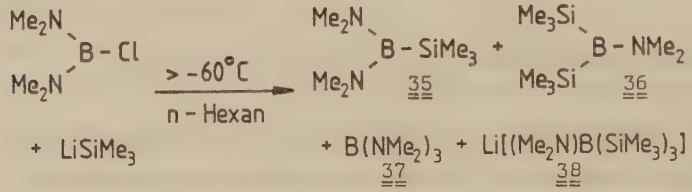
Eine Palette elektronenreicher Trimethylsilylborane wurde von R. SCHWERTHÖFFER dargestellt[8]. Mit der Entwicklung einer Synthese zur Darstellung von 1 war neben der Koreduktion[4] ein neuer Zugang zu dieser Verbindungsklasse möglich geworden. Erstmals gelang so die Darstellung von Alkoxy- und Alkylthio-trimethylsilylboranen (Abb. 1.1). Letztere eignen sich zur Einführung von Alkylgruppen durch Umsetzung mit Lithiumalkylen, während Aminoborane in der Regel nicht auf direktem Wege alkyliert werden können.

Nachfolgend werden die Synthesen von Amino-, Alkoxy- und Alkylthiotrimethylsilylboranen vorgestellt, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden.

3.2.1. Darstellung von Aminotrimethylsilylboranen

3.2.1.1. Bis(dimethylamino)trimethylsilylboran, 35

Die Darstellung von 35 gelingt nach (3.1) in Ausbeuten über 75%. Dazu wird zu einer Lösung von 1 in n-Hexan bei -78°C langsam Chlor-bis(dimethylamino)boran zugetropft. Obwohl unter diesen Bedingungen 1 nur mäßig löslich ist, tritt augenblicklich eine Reaktion ein. Die strenge Einhaltung der Temperatur und die Reihenfolge der Zugabe der Reaktanden sind von entscheidender Bedeutung für den Erfolg der Synthese, wie eine Reihe von Versuchen unter verschiedenen Reaktionsbedingungen gezeigt hat. Bereits bei Temperaturen über -60°C treten in verstärktem Maße Disproportionierungsreaktionen auf, die zu der in Gl. (3.1) dargestellten Produktpalette führen.



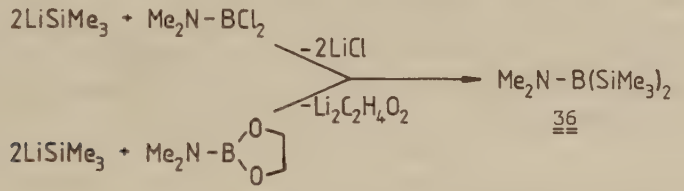
(3.1)

Umkehr der Reaktandenzugabe führt in glatter Reaktion zur Bildung von 37 und dem Borat 38+, wie die Verfolgung des Reaktionsablaufs über ^{1}H und ^{11}B-NMR-Messungen zeigte. Das neue Lithium-(dimethylamino)-tris(trimethylsilyl)borat 38 wurde auf unabhängigem Wege synthetisiert und charakterisiert (Abs. 3.2.1.2.1.).

+Ein ähnliches Verhalten wird bei der Umsetzung von Chlor-bis-(dimethylamino)boran mit tert.-Butyllithium beobachtet. Die Darstellung des tert.-Butyl-bis(dimethylamino)borans gelingt nur in guten Ausbeuten, wenn das Chlorboran zu einer gekühlten Lösung des tert.-Butyllithiums zugetropft wird.

3.2.1.2. Bis(trimethylsilyl)(dimethylamino)boran, 36

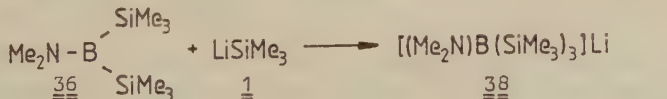
Die Umsetzung von 1 mit Dichlor(dimethylamino)boran in n-Hexan bei -78°C führt in über 70 proz. Ausbeute zu 36. Auch B-Dimethylamino-dioxoborolan reagiert mit 1 unter Bildung von 36. Die Darstellung von 36 auf diesem Wege bringt jedoch zwei Nachteile. Zum einen wird die Isolierung durch die langwierige Abtrennung



des bei der Reaktion entstandenen sehr feinen Niederschlags erheblich erschwert. Zum anderen bildet sich bei streng eingehaltener Stöchiometrie ein relativ großer Anteil des Borats 38, eine Folge des in Konkurrenz um das Silylanion tretenden Lewisacideren Produktes 36 (vergl. Abs. 2.3.)+.

3.2.1.2.1. Darstellung von Lithium-(dimethylamino)-tris(trimethylsilyl)borat, 38

Das Auftreten des Aminosilylborates 38 bei der Darstellung von 35 und 36 konnte durch direkte Synthese nach (3.3) bestätigt werden.



+Die Umsetzung von tert.-Butyllithium mit B-Dimethylaminodioxoborolan zu Dimethylamino-di(tert.-butyl)boran verläuft in guten Ausbeuten und ist der Umsetzung mit Halogenboranen vorzuziehen[36].

In glatter Reaktion bildete sich das in der Kälte in n-Hexan schwerlösliche Borat 38. Das farblose, reine Festprodukt wurde in 50% Ausbeute isoliert. Die Substanz ist äußerst luftempfindlich. Bei Erhitzen auf 95°C in einem abgeschmolzenen Röhrchen schmilzt der Feststoff unter Gasentwicklung.

In benzolischer Lösung zersetzt sich das Borat langsam. Es bildet sich eine ebenfalls tetrakoordinierte Borverbindung. Die innerhalb von 14 Tagen bei Raumtemperatur vollständig abgelaufene Reaktion wurde NMR-spektroskopisch verfolgt. Das ^{11}B-NMR-Signal des Borates 38 bei δ = -21,7 ppm ($^{1}J[^{29}Si,^{11}B]$ = -57 Hz) verlor stetig an Intensität, während ein neues, deutlich breiteres Signal bei δ = -14,4 ppm auftrat.

Aus der Literatur[37,38,39,40] ist bekannt, daß Lithium-trialkyl-(N-hydrido-amino)borate bei Raumtemperatur nur kurzzeitig stabil sind. So zerfällt das von E.B.SMITH und C.A.KRAUS[37] dargestellte Alkylaminoborat, das bei der Umsetzung nach (3.4a) gewonnen wird, bereits bei -33°C in nicht weiter charakterisierte Produkte. H.FUSSTETTER[38] gelang die Synthese des Lithium-trimethyl(methylamino)borates (3.4b), das schon bei -20°C unter Abspaltung von Methan zu Dimethyl-(N-lithio-methylamino)-boran weiterreagiert.

$$Me_3B{-}NH_2Et + Li \xrightarrow{H_2NEt} [Me_3B-NHEt]Li + \tfrac{1}{2}H_2 \qquad (3.4a)$$

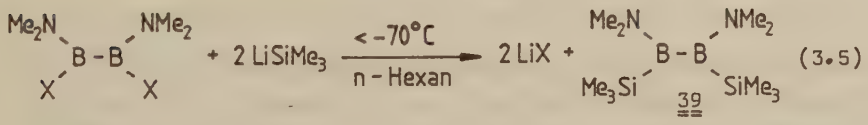
$$Me_2B(NHMe) + LiMe \longrightarrow [Me_3B(NHMe)]Li \xrightarrow[-20°C]{-CH_4} Me_2B-N\begin{matrix}Me\\ \diagup\\ \diagdown\\ Li\end{matrix} \qquad (3.4b)$$

Reagiert das Borat 38 in analoger Weise weiter, so ist unter Abspaltung von Tetramethylsilan (TMS) die Bildung eines Bis-(trimethylsilyl)-(N-lithio-methylamino)borans zu erwarten. Dem widersprechen die Daten der NMR-Messungen. Weder die Entstehung

von TMS noch einer dreifachkoordinierten Borverbindung wurde beobachtet. Das Folgeprodukt konnte noch nicht charakterisiert werden. Obwohl, abgesehen von den ^{14}N- und ^{29}Si-NMR-Messungen, alle NMR-Daten bekannt sind, kann noch kein Strukturvorschlag vorgelegt werden.

3.2.1.3. Sym.-Bis(dimethylamino)-bis(trimethylsilyl)diboran(4), 39

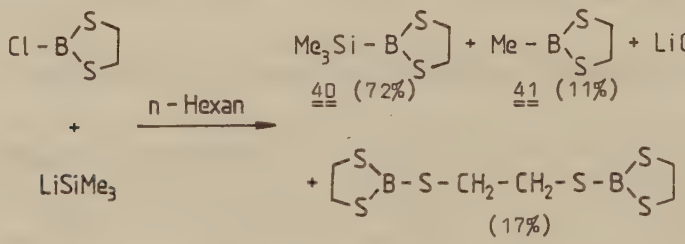
R.SCHWERTHÖFFER isolierte erstmals das Diboran(4)-Derivat 39, das in geringen Mengen als Nebenprodukt der Koreduktion von Chlortrimethylsilan und Chlor-bis(dimethylamino)boran mit Na/K-Legierung gemäß Gl. (1.4) entstanden war[8].
Die Umsetzung von Dichlor- oder Dibrom-bis(dimethylamino)diboran(4) mit 1 führte nunmehr in Ausbeuten über 70% zu 39 gemäß (3.5).



3.2.2. Darstellung des B-Trimethylsilyl-dithiaborolans, 40

Über die Reaktion von 1 mit B-Chlor-dithiaborolan gelang R.SCHWERTHÖFFER[8] die erste direkte Synthese eines Chalkogen-stabilisierten Silylborans. Die Ausbeute war mit 28% allerdings relativ gering. Dies dürfte mit der Wahl von THF als Lösungsmittel zusammenhängen, denn durch das polare Lösungsmittel wird die Funktionalität des Silylanions geändert. Dies führt zur verstärkten Bildung anderer Produkte.
Die Wiederholung der Umsetzung in n-Hexan bei -30°C führte in

72 proz. Ausbeute (Integration der Signale im ^{11}B-NMR-Spektrum der Reaktionslösung) zu 40. Als Nebenprodukte bildeten sich B-Methyl-dithiaborolan (11 proz.), 41, und Bis(dithiaborolanyl)-dithiaethen (17 proz.) (3.6).

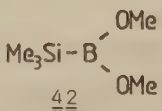


(3.6)

Durch destillative Aufarbeitung wurde eine farblose Flüssigkeit isoliert, die neben 40 5 bis 10% 41 enthielt. Die vollständige Trennung der beiden Verbindungen gelang nicht+.

3.2.3. Darstellung von Alkoxytrimethylsilylboranen

Die Alkoholyse von Alkylaminoboranen führt zu einem Austausch der funktionellen Gruppen am Bor unter Erhalt der B-C-Bindungen. R. SCHWERHÖFFER konnte zeigen[8], daß diese Reaktion auch auf das Silylboran 35 übertragbar ist, das durch Methanolyse in das Dimethoxy(trimethylsilyl)boran, 42 überführt wird.

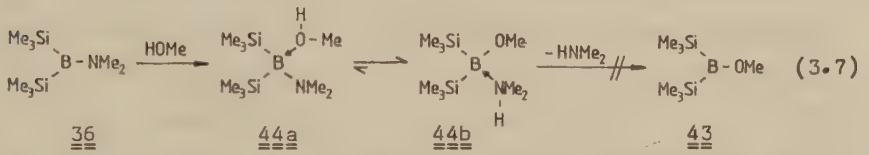


42

+Die zur Destillation notwendigen Temperaturbedingungen können zu einer teilweisen Zersetzung von 40 unter Bildung von 41 führen, da die gegenüber Aminoboranen gesteigerte Lewis-Acidität der Alkylthioborane einen Angriff der nucleophilen Methylgruppen des Siliziums am Bor begünstigt.

3.2.3.1. Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)(dimethylamino)boran, 36, mit Methanol

Die Methanolyse von 36 brachte ein überraschendes Ergebnis. Es bildete sich nicht das erwartete Austauschprodukt Bis(trimethylsilyl)methoxyboran 43 sondern das Addukt 44 (3.6).



(3.7)

36 44a 44b 43

In 73% Ausbeute wurde das farblose, feste, luftempfindliche 44 isoliert. Die Substanz beginnt im abgeschmolzenen Röhrchen bei 55°C zu schmelzen. Oberhalb von 72°C setzt heftige Gasentwicklung ein. Längeres Erwärmen (24h) in Benzol auf 70°C führte zu langsamer Zersetzung von 44. Als Hauptprodukte traten dabei zu jeweils ca. 40 proz. die Ausgangsverbindung 36 sowie das nach Disproportionierung entstehende Dimethoxy(trimethylsilyl)boran, 42, auf. Daneben bildet sich zu etwa 10proz. eine vierfachkoordinierte Borverbindung mit einer B-H-Bindung (^{11}B-NMR: -12,4 ppm; Dublett $^1J[^{11}B,^1H]$ = 85 Hz), offenbar ein Aminaddukt. Das Bis(trimethylsilyl)methoxyboran, 43, entsteht nicht!

Bei 40°C/10^{-1} Torr sublimiert das Addukt 44 unter teilweiser Zersetzung.

Im Massenspektrum wird allerdings kein Molekülpeak beobachtet. Im 15 eV-Spektrum bildet das Signal des Radikalkations von 43 den Basispeak. Die exakte Zuordnung wurde durch Vergleich des berechneten und gemessenen Isotopenmusters des Signals bestätigt (Abb. 3.2).

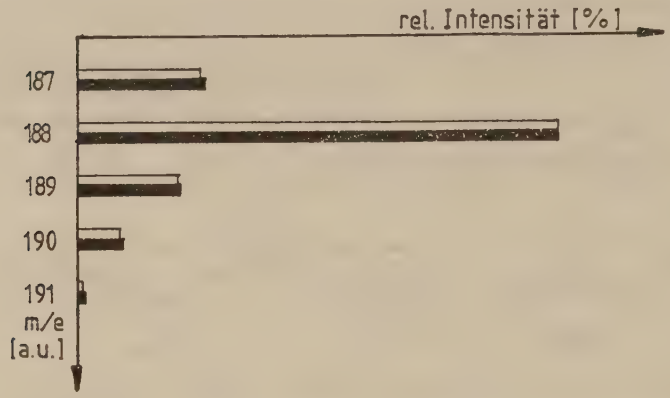
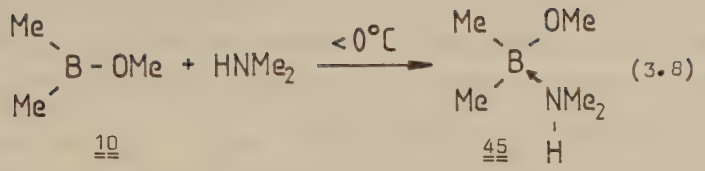


Abb. 3.2: Basispeak des Massenspektrums von 44: $(Me_3Si)_2B\text{-}OMe'^+$; ▬ berechnetes und ▭ beobachtetes Signal

Daneben trat das Molekülion des Dimethylamins mit 38% rel. Intensität auf. Für das Radikalkation von 36 wurden 9% rel. Intensität gemessen.

Dieses Ergebnis gibt einen Hinweis auf die Struktur von 44. Grundsätzlich sind zwei Isomeren für das Addukt möglich: 44a und 44b (3.6). Die massenspektroskopischen Untersuchungen sprechen für 44b.

Zur Untermauerung der Struktur 44b wurde das bis 0^0C stabile Dimethylaminaddukt 45 des Dimethylmethoxyborans, 10, dargestellt, (3.8), und die spektroskopischen Eigenschaften beider Addukte verglichen. In den Infrarot-Spektren beider Addukte treten im Bereich zwischen 2250 und 2700 cm^{-1} Banden auf, die für N-H-Valenzschwingungen am vierfachkoordinierten Stickstoff charakteristisch sind[41].



10 45 (3.8)

Die ^{13}C-chemische Verschiebungen für die Methylamino- und Methoxy-Kohlenstoffe beider Verbindungen liegen im erwarteten Bereich. Die Resonanzen der Kohlenstoffe von 44 liegen 3 bis 5 ppm tieffeld bezogen auf die analogen C-Atome von 45.

Im ^{1}H-NMR-Spektrum von 44 fällt die für Methylaminoprotonen unerwartet starke Abschirmung auf (δ = 1,82 ppm). Die Resonanzlage der entsprechenden Protonen im Spektrum von 45 bleibt im "normalen" Bereich (δ = 2,36 ppm). Eine Kopplung der Methylaminoprotonen mit dem direkt am Stickstoff gebundenen Wasserstoff wird in keinem Fall beobachtet.

Die ^{11}B-chemischen Verschiebungen der beiden Addukte unterscheiden sich beachtlich. Während für 44 ein Signal bei 6,2 ppm beobachtet wird, liegt das Signal von 45 mit 28 ppm außerhalb des für vierfachkoordinierte Borverbindungen dieser Art typischen Bereiches[42]. Diese Tieffeldverschiebung erklärt sich durch einen raschen Austausch der bei Raumtemperatur miteinander im Gleichgewicht stehenden Reaktanden 10, Dimethylamin und 45. Das Signal liegt daher in der Mitte der für die beiden Verbindungen 10 und 45 in reiner Form zu erwartenden Resonanzlagen. Das deutlich stabilere Addukt 44 dissoziiert dagegen in Lösung nicht, und die ^{11}B-chemische Verschiebung wird somit nicht durch ein ähnliches Gleichgewicht beeinflußt.

Die Stabilitätsunterschiede, die sich auch in der Haltbarkeit

der Substanzen zeigen - 45 dissoziiert bereits bei Raumtemperatur rasch und muß daher bei -20°C aufbewahrt werden - untermauern die starke Tendenz der Trimethylsilylderivate zur Bildung vierfachkoordinierter Bor verbindungen.
Auch über eine saure Methanolyse läßt sich die Bildung von 43 nicht erzwingen+. Die Umsetzung von 36 mit einer stöchiometrischen Mischung von Chlorwasserstoff und Methanol führte in unübersichtlicher Reaktion zu nicht weiter identifizierten Produkten. 43 wurde nicht gebildet.

3.3. Umsetzung von Alkylthio- und Alkoxytrimethylsilylboranen mit Lithiumalkylen

3.3.1. Umsetzungen von B-Trimethylsilyl-dithiaborolan 40 mit Lithiumalkylen

3.3.1.1. Umsetzung mit Methyl- und n-Butyllithium

In NMR-Versuchen wurde jeweils ein Unterschuß von Methyl- bzw. n-Butyllithium mit 40 umgesetzt. Die ^{11}B-NMR-Spektren der Reaktionslösungen zeigten, daß neben nicht abreagiertem Ausgangsprodukt 40 als Hauptprodukte die entsprechenden Trialkylborane und Trialkyl(trimethylsilyl)borate entstanden waren.

3.3.1.2. Umsetzung mit tert.-Butyllithium

40 wurde bei -60°C mit tert.-Butyllithium umgesetzt. Das ^{11}B-NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigte ein sehr breites, intensives Hauptsignal bei 89 ppm. Durch vorsichtige Kondensation bei Raumtemperatur gelang es, das Produkt anzureichern. Das ^{1}H-NMR-Spek-

---

+R.J.BROTHERTON und Mitarbeitern gelang nur über die saure Alkoholyse von Tetrakis(dimethylamino)diboran(4) die vollständige Substitution zu Tetraalkoxydiboranen(4)[43].

trum der isolierten, farblosen Flüssigkeit enthielt eine Vielzahl von Signalen im Bereich der Alkyl- und Methylsilylprotonen. Eine Zuordnung war daher nicht möglich. Lediglich das Auftreten von iso-Butylgruppen, die über Dehydroborierungs-Hydroborierungsreaktionen der am Bor zunächst gebundenen tert.-Butylgruppen entstanden waren[22], konnten nachgewiesen werden. Längeres Erwärmen auf 60°C änderte an der Zusammensetzung nichts mehr. Es bildeten sich keine Folgeprodukte.

3.3.2. Umsetzung von Dimethoxy(trimethylsilyl)boran, 42, mit tert.-Butyllithium

Zu 42 wurde bei -20°C tert.-Butyllithium zugegeben. Erst bei +10°C trat eine sichtbare Reaktion unter Bildung eines farblosen Niederschlages ein. Das ^{11}B-NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigte ein sehr breites, intensives Signal bei 88 ppm, das dem Hauptprodukt zuzuordnen war. Im Bereich anionischer Borverbindungen wurde bei -20 ppm (10%) das Triplett eines Dihydridoborates beobachtet. Die destillative Aufarbeitung (Sdp. 47-48°C/10^{-3} Torr) führte zur Isolierung einer farblosen Flüssigkeit. Das ^{1}H-NMR-Spektrum enthielt eine Fülle von Alkyl- und Methylsilylprotonensignalen.

3.3.3. Vergleich der Alkylierungsreaktionen mit tert.-Butyllithium

Eine vergleichende Betrachtung der Umsetzungen von 40 und 42 mit tert.-Butyllithium weist auf analoge Reaktionsabläufe hin. In beiden Fällen wird ein sehr breites ^{11}B-NMR-Signal bei 89 ppm beobachtet. Die Vielzahl der auftretenden ^{1}H-NMR-Signale im Alkyl- und Methylsilylbereich spricht für die Bildung eines Produktgemisches. Dabei kommt der Isomerisierungsreaktion der tert.-Butyl-Liganden eine entscheidende Rolle zu. Die damit verbundene sterische Entlastung der Borane ermöglicht Weiterreaktionen, und es kann zur Spaltung der B-Si-Bindung kommen (z.B. durch intramolekulare Reaktionen, wie sie in Abs. 2.2. vorgeschlagen sind).

Die Bildung ähnlicher Produktgemische wurde auch bei Umsetzung von Bis(tert.-butyl)methylthioboran, 16, mit 1 beobachtet (Abs. 2.4.). Auch bei dieser Reaktion wurde eine farblose Flüssigkeit isoliert, deren ^{1}H- und ^{11}B-NMR-Spektren in etwa gleiche

Signale (^{11}B-NMR: δ = 89 ppm, sehr breit) zeigten.
Die Charakterisierung der isolierten Produkte gelang nicht. Einmal scheiterte sie an den zu kleinen, isolierbaren Substanzmengen, andererseits war eine weitere destillative Auftrennung nicht möglich. Auch Versuche zur fraktionierten Kristallisation bei tiefen Temperaturen schlugen fehl.
Allein die Massenspektroskopie gab weitere Informationen, die allerdings ebenfalls keine Strukturaufklärung erlaubten.

Die Umsetzungsprodukte der Reaktionen von 40 mit tert.-Butyllithium und von Bis(tert.-butyl)methylthioboran mit 1 wurden massenspektroskopisch untersucht. In keinem der Spektren waren Peaks von Molekülradikalionen der Dibutyl(trimethylsilyl)borane enthalten[+]. Die genaue Zuordnung der beobachteten Peaks und das Aufstellen eines Fragmentierungsschemas war nicht möglich. Lediglich die Abspaltung von Butylresten konnte unzweideutig nachgewiesen werden. Das Vorhandensein von Trimethylsilylgruppen wurde durch das Auftreten des Fragmentes m/e = 73 als Basispeak belegt. Diese Ergebnisse lassen offen, ob in den Produktgemischen ein Alkylsilylboran mit einer B-Si-Bindung vorliegt. Die ^{11}B-chemische Verschiebung spricht gegen diese Möglichkeit. Sie sollte zwischen 100 und 106 ppm liegen wie bei den vergleichbaren Diborverbindungen mit der Struktur $\geq$B-B(^{t}But)$_2$[++].

[+] Bei dem Produkt der Umsetzung von 40 mit tert.-Butyllithium wurde ein Signal bei m/e = 197 mit der rel. Intensität von 15% (Basispeak m/e = 73) im 15 eV-Spektrum beobachtet, das dem M'$^{+}$- 1 eines Dibutyl(trimethylsilyl)boranes entspricht. Allerdings wurde in vergleichbaren Fällen, z.B. den tert.-Butyldiboran(4)-Verbindungen[23] eine Fragmentierung zum M'$^{+}$- 1 nur in untergeordnetem Maße, bei Tris(tert.-butyl)boran überhaupt nicht beobachet[19].

[++] Siehe Fußnote Seite 35

3.4. Umsetzung des Bis(dimethylamino)-bis(trimethylsilyl)diboran(4), 39, mit Halogenboranen

H.POMMERENING[23] zeigte, daß das sym. Bis(tert.-butyl)bis(dimethylamino)diboran(4) im Gegensatz zu Bis(tert.-butyl)(dimethylamino)boran[36] nicht mit Methanol zu dem entsprechenden Methoxyboran reagiert. Dagegen gelingt mit Halogenboranen die Darstellung von sym. Bis(tert.-butyl)dihalogendiboranen(4). Die Stabilität dieser elektronenarmen Dibor(4)-Verbindungen führte er auf den kinetischen Einfluß der sperrigen tert.-Butylreste zurück.

Die Übertragung dieser Ergebnisse auf die silylhomologen Verbindungen ließ aufgrund der sterisch weit geringeren Abschirmungseffekte der Silylgruppen und der gesteigerten Reaktivität der Methylliganden am Silizium eine nur sehr geringe Stabilität erwarten. Die Umsetzungen von 39 mit Halogenboranen wurden daher bei tiefen Temperaturen in stöchiometrischen NMR-Ansätzen spektroskopisch untersucht. Bei -50°C bildete sich sowohl mit Tribromboran als auch mit Dibrommethylboran in rascher Reaktion ein Produkt, dessen ^{11}B-chemische Verschiebung mit 83 ppm (sehr breites Signal) auf das dihalogenierte Silyldiboran(4) hindeuten könnte+.

Daneben entstanden die erwarteten aminierten Halogenborane. Bereits unter -20°C trat völlige Zersetzung der Diborverbindung ein. Bei Zugabe von Tetramethylblei bei -50°C wurde keine Alkylierung beobachtet.

+Da in aller Regel die silylsubstituierten Borane gegenüber den tert.-Butylboranen tieffeldverschobene ^{11}B-NMR-Signale zeigen, das Bis(tert.-butyl)dibromdiboran(4) aber einen δ-Wert von 88 ppm hat, bestehen an der tatsächlichen Bildung des silylierten Produktes Zweifel.

4. Umsetzung bororganischer Verbindungen mit Tris(trimethylsilyl)silyl-lithium

4.1. Einleitung

Die Umsetzungen von Trimethylsilyl-lithium 1 mit bororganischen Verbindungen haben gezeigt, daß der Spielraum zur Darstellung stabiler, elektronenarmer Trimethylsilylborane sehr klein ist. Die starke Nucleophilie des Me_3Si-Anions einerseits und die Reaktivität der am Silizium gebundenen Methylgruppen andererseits vereiteln in aller Regel die Bildung elektronisch unabgesättigter Bor-Silizium-Verbindungen. Hinzu kommt die relativ geringe sterische Abschirmung des Bor-Atoms durch die Trimethylsilylgruppe. Die Wahl eines anderen Silylierungsreagenzes, das die nachteiligen Eigenschaften des Trimethylsilyl-Anions nicht aufweist, war daher notwendig.

Die Nucleophilie des Silylanions kann durch Einführung aromatischer Substituenten am Silizium-Atom abgeschwächt werden. Zur Steigerung des Raumbedarfs können R_3Si-Anionen mit größeren Alkylgruppen eingesetzt werden. Entsprechende R_3Si-Anionen (R = Et, But, Phenyl etc.) sind bereits synthetisiert worden oder können analog zu bekannten Verbindungen dargestellt werden[44].

Ein entscheidender Nachteil bleibt aber bei Verwendung dieser Alkyl- bzw. Arylsilyl-Anionen bestehen: Bei der Umsetzung mit elektrophilen Reaktionspartnern treten einmal die Substituenten am Silizium als Nucleophile in Konkurrenz mit dem R_3Si-Anion und andererseits bleibt die Möglichkeit zum Substituentenwechsel

vom Silizium zum Bor unter Spaltung von B-Si-Bindungen erhalten. Die Einführung eines aromatischen Substituenten am Silizium begünstigt die Gruppenwanderung, weil dadurch die Nucleophilie des Silylanions schwächer, die Reaktivität des Arylrestes dagegen gesteigert wird.

Ein aufschlußreiches Beispiel für die erhöhte Reaktivität der am Silizium gebundenen Aryl- gegenüber den Alkyliganden fand KUMADA[45,46]. Bei der Umsetzung von Phenyldisilanen mit dem Chlorierungsagens $HCl/AlCl_3$ werden bevorzugt die Phenylgruppen ausgetauscht (4.1).

$$(C_6H_5)_nMe_{3-n}Si-SiMe_3 \xrightarrow[\text{Benzol}]{HCl/AlCl_3} Cl_nMe_{3-n}Si-SiMe_3 \qquad (4.1)$$

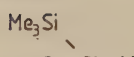
$n=2$ 60%
$n=3$ 60%

HENGGE und Mitarbeiter zeigten, daß die Selektivität der Reaktion (4.1) unter Verwendung von HBr noch weiter gesteigert werden kann[149].

In der Literatur werden zwei Hinweise auf die Reaktionen von Triphenylsilyl-Anionen mit Alkylhalogeniden gegeben. Über die Umsetzung von Triphenylsilyl-lithium mit Di(n-butyl)chlorboran berichteten H.NÖTH und G.HÖLLERER[46]. Die Autoren schlossen die Bildung eines Silylborans aus. Ebenso wiesen R.B.BOOTH und C.A.KRAUS darauf hin, daß Triphenylgermylnatrium mit Di(n-butyl)chlorboran nicht zu einem Germylboran reagiert[16].

Als Silylierungsreagens wurde daher ein Silylanion gewählt, das keine direkt gebundenen Alkyl- oder Arylgruppen am anionischen Silizium-Atom enthält. H.GILMAN und Mitarbeiter beschrieben 1965 erstmals das Tris(trimethylsilyl)silyl-lithium[47]. Die Autoren

isolierten dieses Salz jedoch nicht, sondern setzten es zum Nachweis in der Reaktionslösung weiter um. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Silyllithium-Verbindung erstmals in



46

Form des mit drei THF-Molekülen kristallisierenden 46 gewonnen und bei den folgenden Reaktionen eingesetzt.

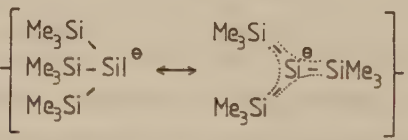
46 sollte die gewünschten Eigenschaften zur Darstellung von stabilen, elektronenarmen Silylboranen mitbringen:

i) Abgeschwächte Nucleophilie,

ii) sterische Hinderung und

iii) unreaktive Substituenten am Silizium-Atom.

i) Ein Vergleich zwischen Trialkylsilyl-lithium, Triphenylsilyllithium und 46 ergab, daß die Reaktivität in der Reihenfolge $Alkyl_3SiLi > Ph_3SiLi > (Me_3Si)SiLi$ gegenüber R_6Si_2 abfällt. Die Stabilität der Lithium-Verbindungen nimmt umgekehrt in der genannten Reihenfolge zu. Mit der Möglichkeit zur Delokalisierung der Ladung auf die direkt gebundenen Si-Atome über $d\pi$- $p\pi$-Bindungswechselwirkungen erklärte GILMAN[47b] diesen Trend, der



unter Betrachtung rein induktiver Effekte widersprüchlich ist (Silizium ist elektropositiver als Kohlenstoff).

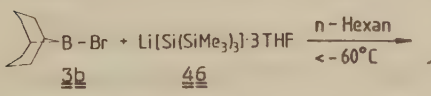
ii) Die verhältnismäßig langen Si-Si- und B-Si-Bindungsabstände erlauben den Zutritt des zentralen, anionischen Silizium-Atoms von 46 selbst an ein sterisch beengtes Bor-Atom. Für die peri-

pheren Methylgruppen sollte dagegen der Zutritt zu dem Lewis-aciden Zentrum nicht mehr möglich sein. Damit sollten intramolekulare und intermolekulare Wechselwirkungen unterbunden werden.
iii) Aus der Chemie der Polysilane ist bekannt, daß Si-Si-Bindungen gegen Angriff von Säuren stabil sind+. Intramolekulare Spaltungsreaktionen der Si-Si-Bindungen in Tris(trimethylsilyl)silylboranen sind daher nicht zu erwarten. Säuren können allein mit den organischen Substituenten der Polysilane in Wechselwirkung treten(z.B. nach Gl. 4.1). Derartige Reaktionen sollten aufgrund der sterischen Verhältnisse weder intramolekular noch intermolekular möglich sein (siehe oben).
Umsetzungen von Organoboranen mit dem Tris(trimethylsilyl)silyllithium, 46, sind das Thema des folgenden Abschnittes.

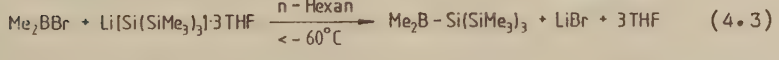
4.2. Reaktionen mit elektronenarmen Organohalogenboranen

4.2.1. Reaktionen mit Dialkylhalogenboranen

46 reagiert im Gegensatz zu 1 mit Dialkylhalogenboranen zu stabilen Dialkyl-tris(trimethylsilyl)silylboranen. Bei Temperaturen unter -60°C bilden sich die Borane 47 und 48 gemäß (4.2) und (4.3).



3b 46 47 (4.2)



2 46 48 (4.3)

+Si-Si-Bindungen werden von Säuren nur dann angegriffen, wenn sie oxidierend wirken können[46].

Unter den genannten Bedingungen unterbleibt die Reaktion der Lewis-aciden Halogenborane mit dem als Solvat gebundenen Ether von 46. Mit erhöhter Reaktionstemperatur senkt jedoch die auftretende Etherspaltung die Ausbeute an Silylboran beträchtlich. Eine Boratbildung, wie sie bei der Umsetzung mit 1 beobachtet wurde, tritt nicht ein.

Die Verbindungen 47 und 48 sind neben 26 zwei weitere Beispiele für elektronenarme Borane mit einer Bor-Silizium-Bindung.

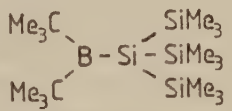
Die thermische Stabilität der Verbindungen fällt im Vergleich zu Trialkylboranen deutlich ab. Zwar können 47 und 48 bei 50 - 80°C/ 10^{-3} Torr rasch sublimiert werden, eine teilweise Zersetzung läßt sich dabei jedoch nicht vermeiden. 48 zerfällt als Reinsubstanz innerhalb von acht Wochen bei Raumtemperatur vollständig unter Bildung eines Gemisches mehrerer Alkylborane.

An der Luft entzündet sich 48 spontan, während 47 unter Rauchentwicklung oxidiert wird.

Die ^{11}B-Kernresonanzsignale der Silylborane - δ = 109,8 ppm für 47 und δ = 107,7 ppm für 48 - liegen gegenüber Trialkylboranen um ca. 20 ppm weiter zu tiefem Feld verschoben. Mithin sind diese charakteristischen ^{11}B-NMR-Werte von hohem analytischen Wert. Lediglich die ^{11}B-chemischen Verschiebungen von elektronenarmen Alkyldiboran(4)-Verbindungen[23] erreichen ähnliche Werte (103 ppm und 105 ppm), ein Hinweis auf die Analogie zwischen B-B- und B-Si-Bindungen, wie sie in der Schrägbeziehung zwischen den Elementen des Periodensystems gesehen wird.

Die Lewis-Acidität des Bis(tert.-butyl)chlorborans und der verhältnismäßig geringe Raumbedarf des Silylanions in unmittelbarer Nähe zum Bor-Atom ermöglichen sogar die quantitative (!)

Bildung eines Bis(tert.-butyl)tris(trimethylsilyl)silylborans 49+. Das ^{11}B-NMR-Spektrum der Reaktionslösung bei der Umsetzung von 46 mit Bis(tert.-butyl)chlorboran zeigte nur ein Signal mit einem δ-Wert von 106 ppm. Die Isolierung gelang allerdings bisher nicht. Bei den Aufarbeitungsversuchen traten neben der Zersetzung zu Alkylboranen++ auch Dehydroborierungs-Hydroborierungsreaktionen auf, die eine Reindarstellung erschwerten.



49

4.2.2. Reaktionen mit Dihalogen- und Trihalogenboranen

Die Bildung höher silylierter Borane über die Umsetzung von 46 mit Alkyldihalogen- und Trihalogenboranen gelang nicht. Selbst bei Reaktionstemperaturen unter -75°C wurden vornehmlich Alkoxyborane infolge der THF-Spaltung durch die Halogenborane mit dem Solvat-THF von 46 gebildet. Die Identifizierung der Umsetzungsprodukte gelang allerdings nur sehr unvollständig.

Bei den Reaktionen von 46 mit Methyldibromboran wurde Tris(trimethylsilyl)bromsilan neben hochviskosen, farblosen Flüssigkeiten, deren NMR-Daten auf Alkoxyborane hindeuteten, isoliert.
Bei der Umsetzung von 46 mit Trichlorboran in Diethylether trat bereits unter -100°C Reaktion ein. Die NMR-Daten der Reaktionslösung gaben keinen Hinweis auf die Bildung von Silylboranen. Nur die Isolierung und Identifizierung von Tris(trimethylsilyl)ethylsilan gelang.

+Die Umsetzung wurde in Zusammenarbeit mit H.BAUER[36] durchgeführt.

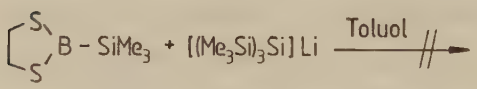
++Bei Raumtemperatur zersetzt sich 49 in Lösung innerhalb weniger Tage.

4.3. Reaktionen mit Alkoxy- und Alkylthioboranen

In den Abschnitten 2.3. und 2.4. wurde gezeigt, daß Trimethylsilyl-lithium, 1, analog den Alkyllithium-Verbindungen bereits bei sehr milden Bedingungen mit Organoalkoxyboranen unter Substituentenaustausch reagiert. Im Gegensatz zu Lithiumalkylen bildete 1 allerdings in der Regel sofort anionische Borate. Die Umsetzungen von 46 mit Chalkogenboranen führten zu völlig anderen Ergebnissen. Während 46 mit Alkoxyboranen unter einfacher Addition zu den entsprechenden Silylalkoxyboranen reagierte, trat mit B-Trimethylsilyl-dithiaborolan überhaupt keine Reaktion ein.

$$(MeO)_{3-n}BMe'_n + [(Me_3Si)_3Si]Li \xrightarrow{\text{Toluol}} [(MeO)_{3-n}Me_nB-Si(SiMe_3)_3]Li \qquad (4.4)$$

n = 0
n = 1



(4.5)

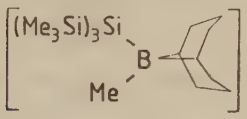
Trimethoxyboran, 8, bildet mit 46 ein sehr stabiles Borat, das auch bei Erwärmen auf max. 100°C nicht weiterreagiert. Auch Methyldimethoxyboran, 9, addiert 46. Das entstehende Borat ist ebenfalls bei erhöhter Temperatur (3 Std./90°C) stabil.

4.4. Reaktionen mit Alkylboranen

4.4.1. Reaktionen mit Trialkylboranen

In Analogie zu den Umsetzungen von 1 bildete auch 46 mit Trialkylboranen Borate. Es zeigte sich, daß die sterischen Ansprüche des reaktiven Silizium-Anions in 46 im Vergleich zu dem tert.-

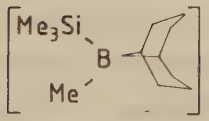
Butyl-Anion geringer sind. 46 reagiert mit 9-Methyl-9-BBN, 29, glatt zu dem Borat 50, wohingegen tert.-Butyllithium mit 29 nicht mehr in Wechselwirkung tritt (Abs. 2.6.).
Die ^{11}B-Kernresonanzsignale der Trialkyl-tris(trimethylsilyl)-silylborate 50 und 51 liegen im Vergleich mit 33 und 23 charakteristisch tieffeldverschoben. Während der δ-Wert für 50 -8,9 ppm und für 51 -17,9 ppm beträgt, liegt der δ-Wert für 33 bei -23,0 ppm und für 23 bei -29 ppm.



50

[(Me$_3$Si)$_3$Si - BMe$_3$] Li

51



33

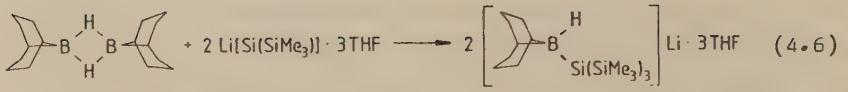
[Me$_3$Si - BMe$_3$] Li

23

4.4.2. Reaktion mit 9-BBN

Während auf die Umsetzung von 46 mit BH_3 in THF erst in einem späteren Abschnitt eingegangen wird, soll an dieser Stelle die Reaktion mit 9-BBN, 4, einem Dialkylboran, vorgestellt werden.

46 reagiert mit 4 unter Bildung des Lithium-9-Hydrido-9-tris-(trimethylsilyl)silyl-9-BBN-ats 52.



(4.6)

4 46 52

52 ist das erste Monohydrido-9-BBN-at, das auf diesem Wege dargestellt werden kann. In Abs. 2.7. wurde bereits darauf hingewiesen, daß in aller Regel die Produkte einer formal unsymmetrischen Spaltung des dimeren 9-BBN entstehen[30]. Auch 1 reagierte in gleicher Weise (Gl. 2.13).

> Bei der Darstellung von Monohydrido-9-BBN-aten muß von dem 9-Alkyl-9-BBN ausgegangen werden, das mit einem Alkalimetallhydrid umgesetzt wird.

Die Bildung von 52 muß daher in Zusammenhang mit dem Raumanspruch der Tris(trimethylsilyl)silyl-Gruppe gesehen werden. Die Bildung eines disubstituierten Silyl-9-BBN-ats mit diesen großen Silylliganden ist aus sterischen Gründen nicht möglich.

> Dieses Ergebnis kann erstmals einen Hinweis auf den Mechanismus, der den Reaktionen von Lithium-Alkylen mit 9-BBN zugrunde liegt, geben. HUBBARD und KRÄMER schlugen zwei Wege zur Bildung von 9,9-Dihydrido-9-BBN-at und 9,9-Dialkyl-9-BBN-at vor, die sich im ersten Schritt der Reaktion unterscheiden. Im einen Fall bildet sich zunächst direkt das Dihydrido-9-BBN-at und ein 9-Alkyl-9-BBN; im alternativen Fall bildet sich das 9-Hydrido-9-alkyl-9-BBN-at und ein monomeres 9-BBN-Molekül, das dann aufgrund seiner gesteigerten Acidität das Hydridion des zunächst gebildeten Monohydridoborates übernimmt unter Bildung des 9,9-Dihydrido-9-BBN-ats und des 9-Alkyl-9-BBN.
>
> Bei der Umsetzung von 9-BBN mit 46 muß die Reaktion über den zweiten Mechanismus ablaufen, da weder ein 9,9-Dihydrido-9-BBN-at beobachtet wurde noch unverbrauchtes Silylanion 46 nach der

Reaktion vorhanden war.

Leider kann ein Vergleich mit der Reaktion des ebenfalls sterisch anspruchsvollen tert.-Butyllithiums nicht gezogen werden, da die Umsetzung dieses Anions mit 9-BBN uneinheitlich verläuft und noch nicht alle Produkte identifiziert sind[30].

4.5. Reaktionen mit elektronenreichen Halogenboranen

4.5.1. Reaktionen mit Chlor(dimethylamino)boranen

Die Umsetzungen von Bis(dimethylamino)chlorboran und Dichlor-(dimethylamino)boran mit 46 führte in Analogie zu den Umsetzungen mit 1 (Abs. 3.2.) zu den Dimethylamino-tris(trimethylsilyl)silylboranen 53 und 54.

$(Me_3Si)_3Si\text{-}B(NMe_2)_2$ $\quad$ $[(Me_3Si)_3Si]_2B\text{-}NMe_2$

53 $\quad$ 54

Disproportionierungsreaktionen, wie sie bei der Darstellung von Bis(dimethylamino)(trimethylsilyl)boran, 35, beobachtet wurden (Abs. 3.2.1.1.), traten in diesem Fall nicht ein. In Ausbeuten über 80% ließen sich die farblosen, kristallinen Substanzen - 53 durch Sublimation, 54 durch Kristallisation - isolieren.

4.5.2. Methanolyse der Dimethylamino-tris(trimethylsilyl)-silylborane

53 und 54 reagierten mit Methanol erst unter Erwärmen. Als Hauptprodukt trat jeweils Trimethoxyboran, 8 ($\delta_{^{11}B}$ = 18,5 ppm), auf. Die B-Si-Bindungen wurden aufgebrochen. Eine Adduktbildung wie bei 36 (Abs. 3.2.3.1.) wurde nicht beobachtet. Zur Erhöhung der Austrittstendenz der Aminogruppe wurde 54 in saurem Medium mit

mit Methanol umgesetzt (siehe Abs. 3.2.3.1.). Unter diesen Bedingungen bildete sich glatt nach (4.7) das kristalline Bis-[tris(trimethylsilyl)silyl]methoxyboran 55 in über 90 proz. Ausbeute.

$$\{(Me_3Si)_3Si\}_2B(NMe_2) + HOMe + HCl \longrightarrow \{(Me_3Si)_3Si\}_2B\text{-}OMe + [H_2NMe_2]Cl \qquad (4.7)$$

54 55

Das ^{11}B-Kernresonanzsignal von 55 liegt mit 82,7 ppm rund 25 ppm gegenüber dem "normalen" Bereich der Dialkylmethoxyborane zu tiefem Feld verschoben. Ursache der extremen Entschirmung des Bor-Kernes können ungewöhnliche sterische aber auch elektronische Verhältnisse in 55 sein (Abs. 7.4.1.).
Dennoch haben Vorversuche im NMR-Maßstab gezeigt, daß 55 mit Alkyllithium-Verbindungen und Trimethylsilyl-lithium, 1, durchaus noch bildet. Dreifachkoordinierte Silylalkylborane und Trisilylborane entstehen dagegen auch bei diesen Reaktionen nicht.

Die sterisch anspruchsvollen, großen Silylliganden hemmen zwar aufgrund ihrer abschirmenden Wirkung den Angriff des Nucleophils am zentralen Bor-Atom; tritt jedoch bei erhöhter Temperatur eine Substitutionsreaktion ein, bildet sich sofort ein Borat.

4.6. Zusammenfassung - Interpretation der Reaktionen von Tris-(trimethylsilyl)silyl-lithium mit Organoboranen - Vergleich mit den Reaktionen von Trimethylsilyl-lithium

Der Vergleich der Umsetzungen von 1 und 46 mit Organoboranen läßt ein ähnliches Reaktionsverhalten erwarten. Diese Annahme trifft jedoch nur bedingt zu, da sich die Anionen im Hinblick

auf die Nucleophilie, die sterischen Verhältnisse und die Funktionalität deutlich unterscheiden.

Die Reaktionen von 46 mit Dialkylhalogenboranen zu den stabilen Dialkylsilylboranen 47 und 48 zeigen, daß die Knüpfung von Bor-Silizium-Bindungen in den Umsetzungen von Silylanionen mit elektronenarmen Alkylhalogenboranen bei tiefen Temperaturen am schnellsten abläuft. Der in Abs. 2.2. vorgeschlagene Reaktionsweg über die im ersten Schritt erfolgende Bildung eines Alkylsilylborans wird durch Isolierung der Borane 47 und 48 gestützt. Die Stabilitätsunterschiede der Verbindungen werden von den Substituenten am borgebundenen Silizium-Atom bestimmt. Der räumlichen Trennung der nucleophilen Methylgruppen vom Lewis-aciden Bor-Atom kommt dabei offenbar eine entscheidende Bedeutung zu. Durch die Einschiebung eines zweiten Silizium-Atoms wird das Eintreten einer Wechselwirkung zwischen den reaktiven Zentren weitgehend blockiert. Die weiteren Borliganden verhindern zusätzlich die Ausbildung eines als Übergangszustand denkbaren B-Si-Si-C-Vierrings. Zugleich wird der intermolekulare Angriff am Bor sterisch weitestgehend unterbunden. Auf diese Weise werden die Tris(trimethylsilyl)silyl-substituierten Dialkylborane kinetisch stabilisiert. Von eher untergeordneter Rolle dürfte der Einfluß der Silyl-Abgangsgruppe sein: Sowohl das zweiwertige Dimethylsilizium, Me_2Si, als auch das Disilaethylen, $(Me_3Si)_2Si{=}SiMe_2$, sind ungünstige Abgangsgruppen.

Mit dem Übergang zu den Lewis-acideren Dihalogen- und Trihalogenboranen wird die Selektivität der Reaktionsabläufe aufgehoben. Aufgrund der verhältnismäßig geringen Nucleophilie des Silylanions 46 treten Reaktionen mit den sterisch leichter zugänglichen

peripheren Methylgruppen und dem im kristallinen 46 vorhandenen Ether in den Vordergrund. Auch intramolekulare Wechselwirkungen werden infolge der Aciditätssteigerung der Bor-Atome wahrscheinlicher. Die Möglichkeit zur Synthese des Tris[tris(trimethylsilyl)silyl]borans - ein Kalottenmodell dieser Verbindung läßt sich ohne Schwierigkeiten bauen - wird über die Reaktion mit Trihalogenboranen somit vereitelt.
Die Reaktionen von 46 mit Methoxyboranen spiegeln die gegenüber 1 abgeschwächte Nucleophilie des Tris(trimethylsilyl)silyl-Anions wider. Sie wird vergleichbar mit der der Methoxid-Ionen. Damit unterbleibt die Substitution. Bei der Umsetzung mit 8-Trimethylsilyl-dithiaborolan kommen sterische Effekte der größeren Alkylthiogruppen hinzu, die eine Reaktion vollständig blockieren.

Die Einführung der großen Tris(trimethylsilyl)silyl-Liganden führt nicht nur zur Einschränkung intramolekularer Reaktionen, auch intermolekulare Wechselwirkungen der Borane werden behindert. Die selektive Bildung des Diaminosilylborans 53 gibt dafür ein eindrucksvolles Beispiel. Im Gegensatz zur Darstellung des Bis(dimethylamino)trimethylsilylborans, 35, treten bei der Synthese von 53 keine Disproportionierungsreaktionen auf. Die Dimerisierung von 53, über die der Ligandenaustausch eintreten kann, wird durch den großen Substituenten blockiert.
Die Methanolyse der Amino-tris(trimethylsilyl)silylborane 53 und 54 führt nicht wie bei den analogen Amino(trimethylsilyl)boranen 35 und 36 zur Substitution oder Addition sondern zur Spaltung der B-Si-Bindungen. Das bei der Reaktion freiwerdende Amin kann als Base die elektrophile Polysilangruppe angreifen. Offenbar wer-

den dadurch die B-Si-Bindungen labilisiert und es kommt zur Spaltung. Erst bei Zusatz einer Säure wird ein Angriff am Silizium verhindert, da das entstehende Amin in Form des Ammoniumsalzes dem Reaktionsgemisch entzogen wird.

5. Umsetzungen von Organoelement-lithium-Verbindungen der IV. Hauptgruppe mit Borwasserstoff

5.1. Einleitung

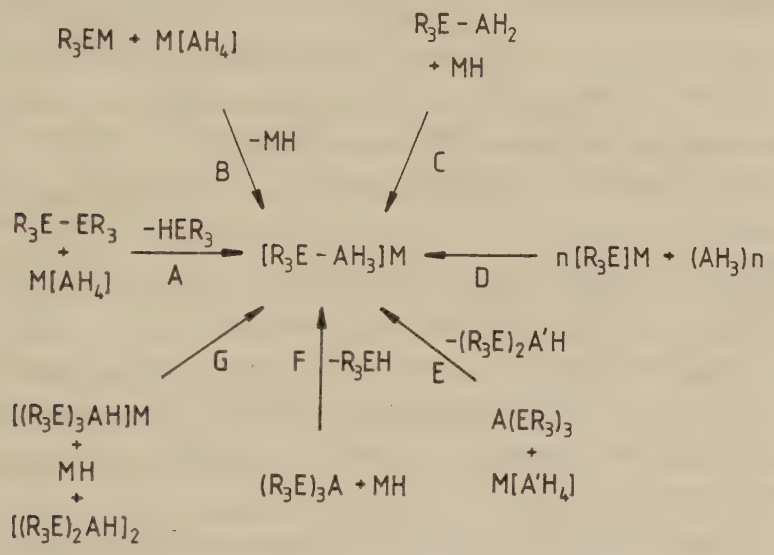
In der Literatur findet man verhältnismäßig wenig Arbeiten über Verbindungen der allgemeinen Formel $M[R_3E\text{-}AH_3]$, wobei A ein Element der III. Hauptgruppe, E ein Element der IV. Hauptgruppe und M ein Alkalimetall darstellt. Die Synthesewege, die zu dieser Klasse von Verbindungen führen, werden in Abb. 5.1 schematisch aufgezeigt. Über die Umsetzungen von A und B gelang die Bildung der Organoelement-trihydridoaluminate 56a[48], b[49] und c[50].

$[Ph_3Si\text{-}AlH_3]Li$ $[Ph_3Ge\text{-}AlH_3]Li$ $[Ph_3Sn\text{-}AlH_3]Li$

56a 56b 56c

56a und 56c konnten nur in Lösung nachgewiesen werden. 56b wurde in Form des Monoetherats als kristalliner, stabiler Feststoff isoliert. Die Darstellung von Alkyltrihydridoaluminaten gelang nicht[51].

Versuche zur Synthese von Organoelement-trihydridoboraten des Siliziums, Germaniums und Zinns über Reaktionsweg A schlugen fehl[49,50]. Die abgeschwächte Hydrierungskraft der Alkalimetallboranate gegenüber den Alaklimetallalanaten reicht nicht aus, die Spaltung von Element-Element-Bindung zwischen Atomen von Elementen der IV. Hauptgruppe zu erzwingen. Selbst die verhältnismäßig reaktive Sn-Sn-Bindung wird -auch unter energischen Bedingungen - nicht angegriffen. Im Gegensatz zu den Aluminaten sind bei den Boraten im wesentlichen Beispiele mit B-C-Bindung bekannt geworden. Die Alkalimetall-alkyl-



E = Element der IV. Hauptgruppe

A = Element der III. Hauptgruppe

R = H, Alkyl, Aryl

M = Alkalimetall

Abb. 5.1: Wege zur Darstellung der Verbindungen mit der allgemeinen Formel $[R_3E-AH_3]M$

und -aryltrihydridoborate wurden über die Reaktionen C bis G dargestellt. 1953 berichteten T.WARTIK und H.I.SCHLESINGER[57] über die Synthese von Lithium-methyltrihydridoborat (Weg E). E.WIBERG, H.NÖTH und J.E.F.EVANS[58] gelang die Isolierung von Lithium-phenyltrihydridoborat auf den Wegen C und D. L.I.ZAKHARKIN[59] stellte Lithium- und Natrium-(iso-butyl)trihydridoborat über Reaktion F dar. Schließlich gelang R.KÖSTER und Mitarbeitern[60] über Reaktion G die Synthese von Natrium-propyltrihydridoborat+.

Trihydridoborate mit B-Element-Bindungen der höheren Gruppenhomologen sind bisher mit einer Ausnahme nicht bekannt. D.S.RUSTEAD und W.L.JOLLY[6] stellten auf dem Reaktionsweg D das Kalium-germyltrihydridoborat, 57, dar (siehe Gl. 1.6). Dagegen scheiterte die Darstellung des Silylhomologen zu 57: M.A.RING und D.RITTER[61] isolierten bei der Umsetzung von Silyl-kalium (H_3SiK) mit Diboran in Monoglym nur Kaliumtetrahydroborat und Polysilane.

$(H_3Ge-BH_3)K$

57

Im folgenden Abschnitt werden Umsetzungen von Organoelement-lithium-Verbindungen mit Borwasserstoff in THF (Reaktionsweg D) beschrieben.

5.2. Reaktionen von Lithiumalkylen mit Borwasserstoff

Am Bor gebundene Alkylgruppen und Wasserstoff sind im Gegensatz zu Chalkogen- und Halogenliganden schlechte Abgangsgruppen. Die Lewisaciden Alkylborane bilden daher mit den Alkyllithium-Verbindungen in aller Regel vierfachkoordinierte Borverbindungen. Diese können über Ligandenaustausch zu einer größeren Zahl verschiedener Borate weiterreagieren. Bei Tetraalkylboraten treten diese Folgereaktionen

---

+Auf Cyano- und Carboxylborate wird an dieser Stelle nicht eingegangen.

nur in untergeordnetem Maße auf. Die Umsetzungen von Borwasserstoff in THF mit Alkyllithium-Verbindungen führen dagegen über eine Fülle von Disproportionierungsreaktionen zu einer mehr oder minder breiten Produktpalette (Gl. 5.1). Selbst bei sehr tiefen Temperaturen laufen diese Reaktionen rasch ab und vereiteln die gezielte Bildung bestimmter Borate[+].

$$LiR + (BH_3)_2 \xrightarrow{THF} Li[BH_4] + Li[RBH_3] + Li[R_2BH_2] + Li[R_3BH] + Li[R_4B] \qquad (5.1)$$

Die Isolierung der einzelnen Borate wird aufgrund dieser Disproportionierungsreaktionen erheblich erschwert. Die Identifizierung der bei den Umsetzungen von Lithiumalkylen mit BH_3-THF entstehenden Produkte in der Reaktionslösung bereitet allerdings Probleme. Die ^{11}B-NMR-Spektroskopie bietet ein ideales Hilfsmittel zur Charakterisierung der entstandenen Produktgemische. Chemische Verschiebung und vor allem Bor-Wasserstoff-Kopplungen lassen eine eindeutige Zuordnung der Signale zu entsprechenden Boraten zu[++]. Die Integration der Signalflächen gibt zudem Aufschluß über die Mengenverhältnisse der auftretenden Produkte. In Abb. 5.2 wird das ^{11}B-NMR-Spektrum der Reaktionslösung einer Umsetzung gezeigt.

Es wurde eine Reihe von Lithiumalkyl-Verbindungen mit BH_3-THF umgesetzt. Dabei zeigte sich, daß in Abhängigkeit vom eingesetzten Alkylanion die Disproportionierungsreaktionen in großem Umfang variieren können[+++].

[+]Diese Beobachtung machte auch E.NEGISHI bei der Umsetzung von n-Butyllithium mit BH_3-THF[52].

[++]Siehe auch Abs. 7.3.1.

[+++]Die Reihenfolge der Zugabe blieb ohne Bedeutung.

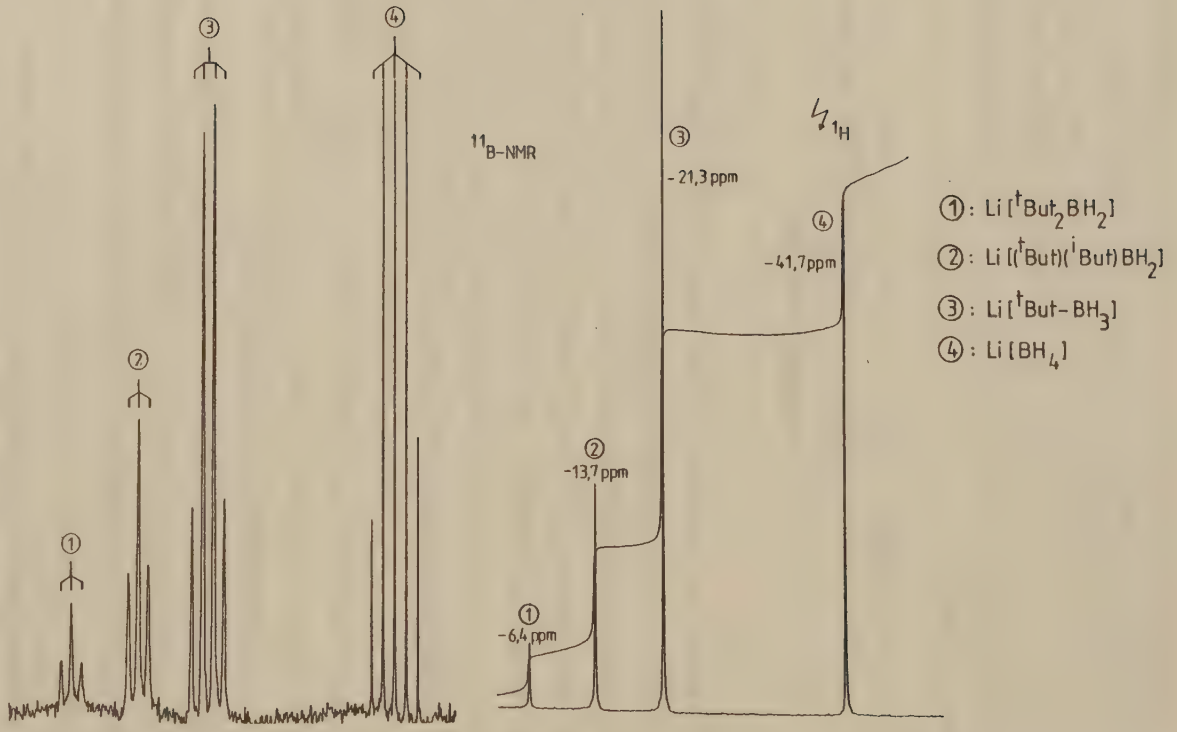


Abb. 5.2: ^{11}B-NMR-Spektrum der Reaktionslösung aus der Umsetzung: ^{t}ButLi + BH$_3$-THF

So reagiert Methyllithium nahezu quantitativ zu Lithium-tetrahydroborat und Lithium-tetramethylborat nach (5.2). Nur in sehr geringer Konzentration (unter 4%) konnten in der Reaktionslösung das Methyltrihydrido- und Dimethyldihydridoborat nachgewiesen werden.

$$4\,MeLi + 4\,BH_3 \cdot THF \longrightarrow Li[BMe_4] + 3\,Li[BH_4] \qquad (5.2)$$

Verlängert man die Alkylketten, so treten in zunehmender Konzentration Alkyltrihydridoborationen auf. Eingesetzt wurden n-Butyllithium und Trimethylsilylmethyl-lithium. Letzteres bildete im Gegensatz zu dem n-Butyl-Anion kein Tetraalkylborat, sondern neben dem Trihydrido(trimethylsilylmethyl)borat das dreifachkoordinierte Tris(trimethylsilylmethyl)boran, das aus der Umsetzung in 38% d. Th. isoliert werden konnte.

Die sterisch anspruchsvolleren Alkyllithium-Verbindungen, sec.-Butyl- und tert.-Butyllithium, reagierten mit BH_3-THF nur zu den mono- und dialkylierten Hydridoboraten. Eine weitere Disproportionierung zum Tributylhydridoborat trat nur in sehr geringem Umfang auf. Die Bildung von dreifachkoordinierten Boranen, wie sie bei der Umsetzung von Trimethylsilylmethyl-lithium mit BH_3-THF beobachtet wurde, war nicht festzustellen. Andererseits kam es zu Isomerisierungen der Butylliganden. Über Dehydroborierung-Hydroborierung wandelten sich teilweise sec.- und tert.-Butyl- in n- und iso-Butylgruppen um unter Bildung gemischt substituierter Dialkyldihydridoborate (siehe Abs. 7.3.1.). In Tabelle 5.1 sind die ^{11}B-chemischen Verschiebungen, in Tabelle 5.2 die $^1J[^{11}B,^1H]$-Kopplungen, die in den Spektren der Reaktionslösungen beobachtet wurden, den entsprechenden Boraten zugeordnet.

5.3. Reaktionen der Organoelement-lithium-Verbindungen des Siliziums, Germaniums und Zinns mit BH_3-THF

Die Umsetzungen der R_3E-Li-Verbindungen (E = Si, Ge, Sn) führten allgemein in glatter Reaktion zu den Organoelementtrihydridoboraten gemäß (5.3).

$$R_3ELi + BH_3\text{-}THF \xrightarrow{THF} [R_3E\text{-}BH_3]Li \qquad (5.3)$$

E	R
Si	Me, $SiMe_3$
Ge	Me
Sn	Me, Et, $SnMe_3$

In Abb. 5.2 wird das ^{11}B-NMR-Spektrum der Umsetzung von 1 mit BH_3-THF gezeigt. Die Bildung von $LiBH_4$ läßt sich nicht vollständig unterdrücken. Die Borate 58, 59, 60 und 61 wurden isoliert. Der Nachweis der Borate 62 und 63 wurde anhand der Lösungsspektren geführt.

$Li[Me_3Si\text{-}BH_3] \cdot 2THF$ (58) $\quad Li[(Me_3Si)_3Si\text{-}BH_3] \cdot 3THF$ (59)

$Li[Me_3Ge\text{-}BH_3] \cdot 1THF$ (60)

$Li[Me_3Sn\text{-}BH_3] \cdot 1THF$ (61) $\quad Li[Et_3Sn\text{-}BH_3] \cdot nTHF$ (62) $\quad Li[(Me_3Sn)_3Sn\text{-}BH_3] \cdot nTHF$ (63)

Die Reindarstellung des Trimethylsilylborates 58 und des Trimethylgermylborates 60 gelang nicht vollständig. Das bei den Umsetzungen in geringen Mengen entstehende Lithiumtetrahydroborat (Abb. 5.3) ließ sich nicht völlig abtrennen. 58 wurde nur als öliges Produkt isoliert.

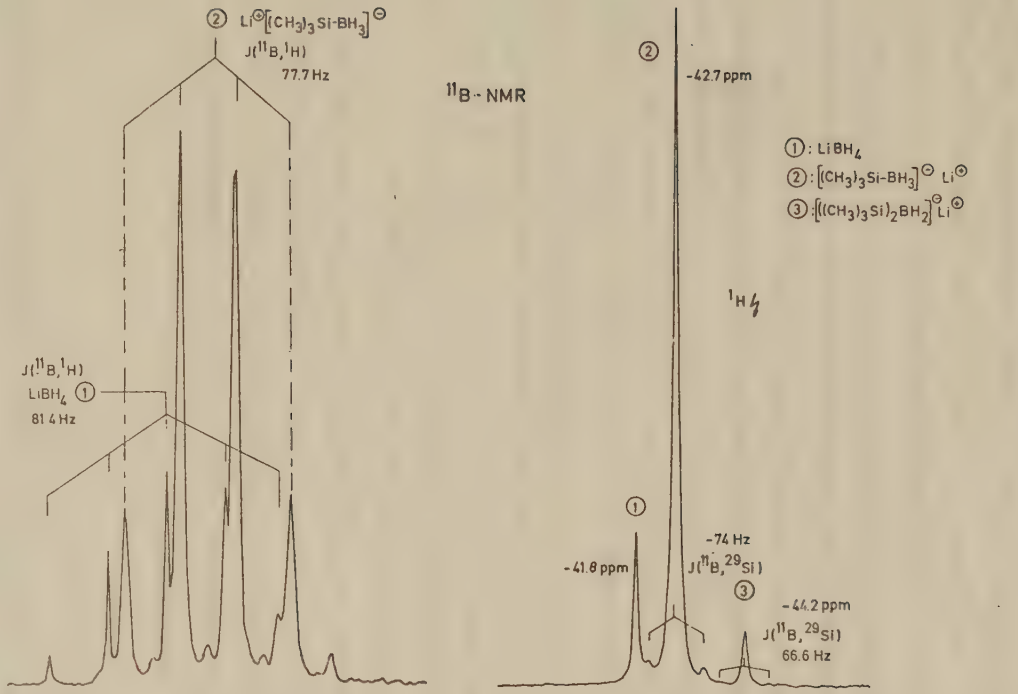


Abb. 5.3: ^{11}B-NMR-Spektrum der Reaktionslösung aus der Umsetzung:
$Me_3SiLi + BH_3$-THF

Die gegen Luft und Feuchtigkeit äußerst empfindlichen Verbindungen zeigten recht unterschiedliche, thermische Stabilitäten. Während die Silylborate bei Raumtemperatur unbegrenzt haltbar sind, zerfällt das Stannylborat $\underline{\underline{61}}$ bereits bei Raumtemperatur in wenigen Stunden unter Bildung roter Zinn-Organyle.
Eine ähnliche Stabilitätsabnahme wurde auch bei anderen Metall-E^{IV}-Verbindungsreihen beim Übergang vom Silizium zum Zinn beobachtet, beispielsweise bei den $Hg(EMe_3)_2$-Verbindungen[53].
Die Bildung von $\underline{\underline{61}}$ stellt das erste Beispiel eines Borates mit einer B-Sn-Bindung dar. Versuche zur Darstellung von Stannylalkylboraten schlugen fehl. A.T.WEIBEL und J.P.OLIVER[54] berichteten über die Umsetzung von $LiSnMe_3$ mit Trimethylboran. Als Reaktionsprodukte konnten die Autoren Lithium-tetramethylborat neben Tetramethylstannan und Tris(trimethylstannyl)stannyl-lithium nachweisen. Die Knüpfung einer B-Sn-Bindung wurde nicht beobachtet. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Umsetzungen von Trialkylboranen mit Trimethylstannyl-lithium bestätigten diese Ergebnisse.
Bei Umsetzung von $\underline{\underline{61}}$ mit BH_3-THF kam es nicht zur Hydridübertragung unter Bildung eines Stannyldihydridoborans, wie es bei Alkyl- und Arylhydridoboraten beobachtet wird. Mit Elektrophilen z.B. Alkyl- und Benzylhalogeniden, Aceton, Estern, etc. reagierte $\underline{\underline{61}}$ unter rascher Zersetzung.

5.4. Zusammenfassung

Die Organoelement-lithium-Verbindungen R_3ELi der IV. Hauptgruppe reagieren mit BH_3-THF zu Hydridoboraten. Während die Silyl-, Germyl- und Stannyltrihydridoborate in guten Ausbeuten isoliert wer-

den können, disproportionieren die Alkyltrihydridoborate unter den gegebenen Reaktionsbedingungen und bilden unabhängig von der Größe der Alkylgruppen eine Palette aller Alkylhydridoborate (Gl.5.1.).

Die Stabilität der Organoelement-trihydridoborate des Siliziums, Germaniums und Zinns deutet auf die Tendenz der R_3E-Anionen zur Bildung tetrakoordinierter Bor-Verbindungen hin. Eine Dissoziation diser Borate, die eine Disproportionierungsreaktion einleiten muß, wird damit weitgehend unterbunden. Versuche zur Abspaltung eines Hydridions führten zum Bruch der $B\text{-}E^{IV}$-Bindung.

6. Darstellung der Organoelement-lithium-Verbindungen des Siliziums, Germaniums und Zinns

6.1. Einleitung

Zur Darstellung der Alkalimetall-Verbindungen von Organosilanen, Organogermanen und Organostannanen wurden viele Synthesen ausgearbeitet[44]. Im allgemeinen werden die Verbindungen in etherischen Lösungsmitteln hergestellt und in situ mit den weiteren Reagenzien ohne vorherige Isolierung umgesetzt. Die Synthese besteht in der Spaltung einer $R_3E^{IV}-E^{IV}R_3$-Bindung durch ein Alkalimetall. Diese Reaktion gelingt rasch bei Hexaorganyldistannanen, führt jedoch nur bei arylsubstituierten Disilanen und Digermanen bzw. Polysilanen und -germanen zur Anionenbildung. Neuere Arbeiten weisen allerdings darauf hin, daß auch Hexaalkyldisilane über Spaltung der Si-Si-Bindung in Alkalimetall-trialkylsilyl-Verbindungen überführt werden können (Abs. 6.2.).

Die so erhaltenen Reagenzien sind für manche Reaktionen ungeeignet. Ist ein Anion nur in etherischer Lösung darstellbar und stabil, z.B. Trimethylstannyl-lithium[63], so können Reaktionen des zugesetzten Reaktionspartners mit dem Lösungsmittel die Bildung des gewünschten Produktes verhindern. Ebenso kann sich die Funktionalität des Anions mit dem Lösungsmittel entscheidend ändern (Abs. 2.2., 2.10.).

Im Rahmen dieser Arbeit war es notwendig, die Verwendung von etherischen Lösungsmitteln zu vermeiden, sieht man von den Umsetzungen mit BH_3-THF (Abs. 5.) ab. Voraussetzung dafür war die Möglichkeit, die Anionen in etherfreiem Medium darzustellen oder nach der Darstellung in Ether als Feststoff zu isolieren. Dies gelang bei

Germyl- und Stannyl-lithium-Verbindungen nicht. Die Silyllithium-Verbindungen wurden, wie in den folgenden Abschnitten beschrieben, dargestellt.

6.2. Darstellung von Trimethylsilyl-lithium

Trimethylsilyl-lithium, 1, wurde erstmals von VYAZANKIN und Mitarbeitern[64] dargestellt. Im Gegensatz zu Trimethylstannyl-lithium, das durch Spaltung von Hexamethyldistannan mit Lithium in THF leicht zugänglich ist, wird die Darstellung von 1 aufgrund der hohen Dissoziationsenergie der Si-Si-Bindung erheblich erschwert[65]. Erst in neuerer Zeit gelang diese Reaktion unter Verwendung von Hexametapol als Lösungsmittel[66,67,68].

Die Methode zur etherfreien Synthese von 1 bedient sich des Bis-(trimethylsilyl)quecksilbers, das 1963 von WIBERG und STAUDE[69] nach (6.1) erhalten wurde; R. SCHWERTHÖFFER gelang die Spaltung dieser Verbindung mit Lithium-Pulver zu 1[8].

$$2\,Me_3SiBr + Na_2Hg_x \longrightarrow (Me_3Si)_2Hg + 2\,NaBr + Hg_{x-1} \qquad (6.1)$$

$$(Me_3Si)_2Hg + 2\,Li \xrightarrow{n\text{-Hexan}} \underset{1}{2\,Me_3SiLi} + Hg \qquad (6.2)$$

Die WIBERG-STAUDE-Synthese wurde von HENGGE und HOLTSCHMITT[70] modifiziert und die Ausbeuten auf max. 40% bezogen auf das eingesetzte Natrium gesteigert. Über eine weitere Abänderung der Darstellungsbedingungen wurden in dieser Arbeit nunmehr 80% der

theoretischen Produktmenge erzielt.

Die ersten Umsetzungen von Lithium mit Bis(trimethylsilyl)quecksilber zu 1 wurden in etherischen Lösungsmitteln durchgeführt[64]. Dabei traten zwei Schwierigkeiten auf: Zum einen spaltet 1 Ether sehr leicht, zum anderen ist eine Desolvatisierung des Lithiums nicht möglich. Günstiger war dagegen das Verfahren von SCHAAF und OLIVER[71]. Ihnen gelang die Darstellung von 1 in benzolischer Lösung. R.SCHWERTHÖFFER fand, daß Bis(trimethylsilyl)quecksilber von Lithium-Pulver - Lithiumdraht oder Lithiumgrieß reagieren nicht! - glatt in drei Tagen in n-Hexan als Lösungsmittel zu 1 und metallischem Quecksilber abreagiert. Die Reaktion nach Gleichung (6.2) führt in über 95% Ausbeute zu dem in Lösung bei Raumtemperatur tagelang stabilen Trimethylsilyl-lithium. In allerjüngster Zeit wurde die Darstellung von 1 in Cyclopentan beschrieben[72].

6.3. Darstellung von Tris(trimethylsilyl)silyl-lithium-Etherat

1965 gelang H.GILMAN und Mitarbeitern[47] die Synthese des Tris-(trimethylsilyl)silyl-lithiums. Ausgehend von Tetrakis(trimethylsilyl)silan wurde durch Spaltung einer Si-Si-Bindung mit $LiSiPh_3$[47a] oder LiMe[47b] in THF das in Lösung mehrere Tage stabile Anion erhalten.

$$(Me_3Si)_4Si + LiMe \longrightarrow (Me_3Si)_3SiLi + Me_4Si \qquad (6.3)$$

46

Die Autoren isolierten die Lithiumverbindung 46 nicht. Durch Titration und Umsetzungen mit Elektrophilen führten sie den analytischen Nachweis seiner Bildung.

In dieser Arbeit gelang nunmehr die Isolierung des kristallinen Tris(trimethylsilyl)silyl-lithiums in Form eines mit 3 THF-Molekülen koordinierten Etherats, 46.

Die bei Raumtemperatur stabile Verbindung gab beim Erhitzen in Toluol einen Teil der Ethermoleküle ab. Die dabei notwendige thermische Belastung hatte jedoch auch eine teilweise Zersetzung der Verbindung zur Folge.

Zur Darstellung eines solvatfreien Tris(trimethylsilyl)silyl-lithiums könnte der Weg über die entsprechende Disilylquecksilber-Verbindung führen.

Vorversuche haben gezeigt, daß 46 mit Quecksilberhalogeniden reagiert. Die Isolierung einer reinen Verbindung gelang allerdings noch nicht+.

+Lithiumalkyle reagieren mit Quecksilberhalogeniden zu den entsprechenden Alkylquecksilber-Verbindungen[73].

7. NMR-spektroskopische Untersuchungen

7.1. Einleitung

In den letzten drei Jahrzehnten ist die NMR-Spektroskopie zu einer äußerst wichtigen Methode der chemischen Analyse herangereift. Als rasches und informationsreiches Werkzeug zur Strukturaufklärung und Kontrolle von Reaktionsabläufen ist sie in der Molekülchemie nicht mehr wegzudenken. Mit der enormen Steigerung der Empfindlichkeit und Auflösung der modernen Meßgeräte erlaubt die NMR-Spektroskopie die Untersuchung nahezu aller Elemente des Periodensystems, die ein kernmagnetisches Moment besitzen[100]. Die Fülle des anfallenden Datenmaterials verlangt zum Erhalt der Übersichtlichkeit ein ständiges Ordnen und Zusammenfassen, um die praktische und theoretische Aussagekraft weiter zu entwickeln. Unter diesem Gesichtspunkt werden im folgenden Abschnitt die NMR-Daten der im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Verbindungen vorgestellt. Weiterhin wird versucht durch Hinzunahme einiger vergleichender Aspekte die Basis für eine spätere umfassendere Behandlung zu schaffen.

Im einzelnen werden die Zusammenhänge der NMR-spektroskopischen Daten der Alkyl- und Silylborate mit Elektronegativität der Liganden, polaren Substituentenkonstanten etc. untersucht, sowie ein Vergleich mit isoelektronischen und isostrukturellen Verbindungen gezogen. Ferner werden theoretische Voraussagen praktischen Ergebnissen gegenübergestellt.

Außerdem werden die NMR-spektroskopischen Daten dreifachkoordinierter Silylborane diskutiert. Zu Anfang wird ein kurzer Einblick in die Theorie der NMR-Spektroskopie gegeben, die die Grundlage der Untersuchungen bildet.

7.2. Theoretische Betrachtungen

7.2.1. Chemische Verschiebung

Das magnetische Moment eines Atomkerns richtet sich beim Anlegen eines äußeren Magnetfeldes B_o in eine bestimmte Richtung aus. Die Umgebung, vor allem die Elektronenhülle, verringert jedoch die Stärke des Magnetfeldes B_o am Ort des Atomkerns. Das effektiv wirksame Magnetfeld B wird durch die Beziehung (7.1) beschrieben.

$$B = B_o (1 - \sigma) \qquad (7.1)$$

σ, die sogenannte Abschirmungskonstante, variiert in Abhängigkeit von der (chemischen Umgebung) des Atomkerns und steht somit in direktem Zusammenhang mit der chemischen Verschiebung. Nach RAMSEY[101] läßt sich σ in eine diamagnetische (σ_d) und eine paramagnetische (σ_p) Komponente unterteilen.

$$\sigma = \sigma_d + \sigma_p \qquad (7.2)$$

σ_d beschreibt die Abschirmung eines Atomkerns durch die sich ständig bewegenden Elektronen in seiner Umgebung und wird vor allem durch die Elektronendichte am Kern (d.h.lokal) bestimmt.

$$\sigma_{d_{A_{loc}}} = \frac{\mu_0 e^2}{12\pi m} \sum_{\mu}^{A} p_{\mu\mu} \langle \mu | r_{\mu_A}^{-1} | \mu \rangle \qquad (7.3)$$

$p_{\mu\mu}$ ist die Ladungsdichte im Atomorbital μ, die sich in einem mittleren Abstand r_{μ_A} vom Kern befindet. Die Substitution elektronegativer Liganden führt zu einer Absenkung der Elektronendichte und mithin zu einer geringeren diamagnetischen Abschirmung. Ein Shift bei höherer Resonanzfrequenz bzw. tieferem Feld ist die Folge. Die Werte von $\sigma_{d_{loc}}$ variieren nur wenig gegenüber σ_d des freien Atoms gemessen an dem großen Bereich der chemischen Verschiebungen (abgesehen vom Wasserstoff).

FLYGARE[113] stellte daher ein Atom-Dipol-Modell vor, das es erlaubt, ohne genauere Kenntnis der Elektronen-Eigenfunktionen σ_d abzuschätzen unter Berücksichtigung lokaler und entfernter Einflüsse der chemischen Umgebung.

$$\sigma_{d_A} = \sigma_{d_{A(\text{freies Atom})}} + \frac{\mu_0 e^2}{12\pi m} \sum_{B \neq A} \frac{Z_A}{r_{AB}} \qquad (7.4)$$

Z_A ist die Ordnungszahl von Kern A, r_{AB} ist der Abstand zu den Nachbaratomen B^+.

Der Gleichung kann entnommen werden, daß σ_{d_A} mit steigender Ordnungszahl des Kerns A und mit zunehmender Zahl von Bindungspartnern zunimmt.

Einen weit größeren Einfluß auf die chemische Verschiebung nimmt σ_p. σ_p beschreibt den gegenüber σ_d verringerten Abschirmungs-

---

+ Eine entsprechende Beziehung für σ_p fehlt für die Gleichung (7.4).

effekt der Elektronen auf den beobachteten Kern, der infolge Störung der freien Rotation der Elektronen durch andere Elektronen und Atome im Molekül wirksam wird.

Eine Berechnung von σ_p mit hinreichender Genauigkeit ist in aller Regel heute noch nicht möglich.

Über semiempirische MO-Methoden und unter Verwendung einer Näherung der mittleren Anregungsenergie formulierten JAMESON und GUTOWSKY[102] einen Ausdruck für σ_p, der lediglich die lokalen Einflüsse in den Valenz-p- und -d-Orbitalen um den betrachteten Atomkern berücksichtigt:

$$\sigma_{p_{A_{loc}}} = -\frac{\mu_0 e^2 n^2}{6\pi m^2} \Delta E^{-1} (\langle r^{-3} \rangle_{np} P_u + \langle r^{-3} \rangle_{md} D_u) \qquad (7.5)$$

ΔE ist der Näherungswert der mittleren Anregungsenergie der Elektronen von besetzten in unbesetzte Molekülorbitale. $\langle r^{-3} \rangle_{np}$ und $\langle r^{-3} \rangle_{md}$ stellen die Erwartungswerte der reziproken, kubischen Radien der Valenz-p- und -d-Orbitale dar. P_U und D_U errechnen sich aus den Elementen der Bindungsordnungs- und der Ladungsdichtematrix. Vereinfacht drücken sie das Ungleichgewicht der p- und d-Elektronen an dem beobachteten Kern aus.

In einer Serie ähnlicher Verbindungen (isoelektronisch, isostrukturell), in welcher in erster Näherung ΔE als konstant betrachtet werden darf, $p\pi$-$d\pi$-Bindungen vernachlässigt werden können und keine sterisch bedingten Strukturveränderungen auftreten, tendiert die Resonanz mit zunehmender Substituentenelektronegati-

vität zu tieferem Feld.

Während Berechnungen von σ_p nach (7.5) nicht immer befriedigende Absolutwerte liefern - vor allem die Abschätzung von ΔE führt zu großen Fehlern - werden in aller Regel die Trends der Verschiebungen für einen Kern in verschiedener chemischer Umgebung exakt wiedergegeben.

7.2.2. Kopplungen

In der hochauflösenden NMR-Spektroskopie werden in vielen Fällen die Signale einzelner Kerne durch Wechselwirkungen mit anderen Kernen im Molekülverband, die ebenfalls einen endlichen Kernspin besitzen, zu charakteristischen, sogenannten Multipletts aufgespalten. Dieses, unter dem Begriff der Kopplung verstandene Phänomen erweitert wesentlich den Informationsgehalt der NMR-Spektroskopie.

In flüssiger Phase treten keine direkten Wechselwirkungen zwischen den magnetischen Momenten der Kerne auf. Die Kopplungen werden aufgrund der Übertragung der Kernspinpolarisierung durch Elektronen wirksam.

RAMSEY[103] unterschied drei Mechanismen, die zur indirekten Kopplung beitragen:

$$K_{AB} = K^1_{AB} + K^2_{AB} + K^3_{AB} \qquad (7.6)$$

K = reduzierte Kopplungskonstante[+]

[+]K, die reduzierte Kopplungskonstante, wird nach (7.7) aus der Kopplungskonstante J errechnet:

$$K_{AB} = \frac{4\pi^2}{h} \cdot \frac{1}{\gamma_A \gamma_B} \cdot J_{AB} \quad [nm^{-3}] \qquad (7.7)$$

b.w.

K^1 steht für den Orbital-Term, der die Induzierung von Elektronenbewegungen in den Atom- bzw. Molekülorbitalen beschreibt; diese Elektronenbewegungen führen zum Aufbau eines magnetischen Feldes, das wiederum auf das Magnetfeld eines anderen, benachbarten Kerns einwirkt.

K^2 steht für den dipolaren Term, der die Dipol-Dipol-Wechselwirkung des kernmagnetischen Momentes mit dem Elektronenspin beinhaltet, die zu einer Elektron-Spinpolarisation führt, und damit verbunden ein magnetisches Feld entstehen läßt, das auf die kernmagnetischen Momente benachbarter Kerne wirkt. Dieser Term beschreibt nur die Spin-Wechselwirkung über p, d, f usw. -Elektronen, die keine endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Kern besitzen.

K^3 steht für den Fermi-Kontakt-Term, der die Dipol-Dipol-Wechselwirkung des kernmagnetischen Momentes mit den Spins der s-Elektronen, die eine endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Kern besitzen, beschreibt.

Der Orbital-Term kann in aller Regel vernachlässigt werden. Auch der dipolare Term zeigt bei gesättigten Systemen ohne Mehrfachbindungen meist nur einen geringen Einfluß [104].

Von allgemein entscheidender Bedeutung für die Größe der Kopplung ist der Fermi-Kontakt-Term.

γ_A und γ_B sind die gyromagnetischen Verhältnisse der Kerne A und B; h ist die Plank'sche Wirkungskonstante. Unter Verwendung von K werden direkte Vergleiche der Kopplungen verschiedener Kernsorten möglich, da unterschiedliche Beträge und Vorzeichen der kerneigenen, gyromagnetischen Verhältnisse, wie sie in J enthalten sind, eliminiert sind.

POPLE und SANTRY[105] leiteten aus der MO-Theorie den folgenden Ausdruck für K^3_{AB} ab:

$$K^3_{AB} = \frac{64\pi^2\beta^2}{9} |\psi_{A_s}(0)|^2 |\psi_{B_s}(0)|^2 \Pi_{A_sB_s} \qquad (7.8)$$

$|\psi_{A_s}(0)|^2$ und $|\psi_{B_s}(0)|^2$ stehen für die s-Elektronendichte an den Kernen A und B. Π_{AB} entspricht der wechselseitigen Polarisierbarkeit und wird nach (7.9) berechnet[106].

$$\Pi_{AB} = 4 \sum_{i}^{occ.} \sum_{i}^{unocc.} (\varepsilon_i - \varepsilon_j)^{-1} c_{i_A} \cdot c_{i_B} \cdot c_{j_A} \cdot c_{j_B} \qquad (7.9)$$

$\varepsilon_i - \varepsilon_j$ steht für die Anregungsenergie der Elektronen beim Übergang aus besetzten in unbesetzte Ein-Elektronen-MO's. c_{k_X} sind die Koeffizienten der Basisfunktionen der LCAO-Näherung.

Wenn sich die Anregungsenergien $\varepsilon_i - \varepsilon_j$ für die Valenz-s- und -p-Elektronen nicht wesentlich unterscheiden, und die Elektronen lediglich in den untersten angeregten Zustand promoviert werden, so gilt für Π_{AB} die Näherung:

$$\Pi_{AB} = \frac{p^2_{s_As_B}}{^3\Delta E} \qquad (7.10)$$

$p^2_{s_As_B}$ steht für die s-(Elektronen)-Bindungsordnung, wird also von dem s-Charakter der bindenden Orbitale bestimmt. ΔE ist eine Näherung der gemittelten Anregungsenergien der Elektronen vom Grund- in den angeregten Zustand. Für diese Näherung kann K nur ein positives Vorzeichen annehmen.

Wird das Valenz-s-Überlappungsintegral $\beta_{A,B}$ jedoch klein, d.h. die s-Elektronen tragen nur wenig zur Bindung bei und $\varepsilon_i - \varepsilon_j$ für s-Elektronen wird deutlich größer verglichen mit $\varepsilon_i - \varepsilon_j$ für p,d-Elektronen, dann gilt allein (7.8), wobei neue Anregungszustände Bedeutung gewinnen und damit verbundene negative Beiträge das Vorzeichen von Π_{AB} umkehren.

Zu der Größe der Kopplungskonstante tragen demnach die s-Elektronendichten der Atome und die wechselseitige Polarisierbarkeit bei. Letztere hängt von der s-Elektronendichte in der Bindung (β_{AB}) und somit auch von der Anregungsenergie der Elektronen in den einzelnen Molekülorbitalen ab. Wird die Anregungsenergie für s-Elektronen sehr groß (z.B. beim Fluoratom) so sind die s-Elektronen nur in untergeordnetem Maße an der Bindung beteiligt und β_{AB} bleibt klein. K^3 wird negativ. So gilt: $^1K\,[^{19}F,E] < 0$ für $E = E^{III}, E^{IV}, E^{V}$. Bei Elementen der 3. und 4. Hauptgruppe darf man bei Kopplungen untereinander über eine Bindung in nahezu allen Fällen ein positives Vorzeichen für $^1K_{E,E}$ erwarten. Ferner gilt die Näherung (7.10). Tragen die Kerne allerdings ein freies Elektronenpaar (z.B. R_3E^-), kann auch hier eine Vorzeichenumkehr auftreten, wie dies bei Trimethylstannyl-lithium und Tris(trimethylstannyl)stannyl-lithium für $^1K\,[^{119}Sn,^{13}C]$ und $^1K\,[^{119}Sn,^{119}Sn]$ beobachtet wird.

7.3. Tetrakoordinierte Borverbindungen mit Wasserstoff und E^{IV}-Gruppen-Liganden

7.3.1. Chemische Verschiebungen

Die ^{11}B-chemischen Verschiebungen der bekannten tetrakoordinierten Borverbindungen mit der allgemeinen Formel $H_{4-n}B(ER_3)_n^-$, wobei ER_3 für die Organylgruppe eines Elementes der IV. Hauptgruppe steht, überstreichen einen Bereich zwischen -2 ppm (105) und -54 ppm (20) rel. BF_3-OEt_2. Sie liegen damit bei weit höherem Feld als die entsprechenden dreifachkoordinierten $B(ER_3)_3$-Verbindungen. Diese signifikanten Unterschiede der Shiftbereiche mit wechselnder Koordinationszahl findet man bei allen Elementen. Mit der Zunahme der Zahl direkt gebundener Liganden wird die Symmetrie der Elektronenverteilung um das Zentralatom erhöht, und der Betrag der diamagnetischen Abschirmung $|\sigma_d|$ wächst (7.3), während der entschirmende, paramagnetische Betrag $|\sigma_p|$ kleiner wird (7.5).

Der weite Verschiebungsbereich von $H_{4-n}BE^{IV}R_3^-$ von >50 ppm, der bei Hinzunahme von Liganden der V. und VI.Hauptgruppe noch größer wird, weist auf die Bedeutung weiterer Faktoren hin, die den Shift beeinflussen.

In Abschnitt 7.2.1. wurde der Einfluß der Elektronegativität von Substituenten auf die chemische Verschiebung eines Kerns erwähnt.

Bei vergleichbaren sterischen Verhältnissen darf in gesättigten, isoelektronischen bzw. isostrukturellen Verbindungen

eine enge Beziehung zwischen Substituentenelektronegativität und chemischer Verschiebung erwartet werden. Eine Überprüfung dieses Zusammenhangs wurde an den $H_3B\text{-}ER_n^{(-)}$-Verbindungen vorgenommen. Wie in Abb. 7.1 dargestellt, wird für diese Verbindungsreihe eine lineare Beziehung gefunden.

$$\delta_{^{11}B} = 28{,}26\ EN_E - 95{,}85\ ppm \qquad (7.11)$$
$$(r = 0{,}9912)$$

Die engen Grenzen, die durch Einhaltung gleicher sterischer Anforderungen in den Molekülen gesetzt werden, zeigen sich an den in das Diagramm in Abb. 7.1 eingezeichneten Trihydridoalkylboraten, die jedoch mit Ausnahme von tert.-Butyl-trihydridoborat nicht in die Berechnung der Ausgleichsgeraden (7.11) mit einbezogen wurden. Die Variation der Reste R am Substituenten E für E = N,P geben ein ähnliches Bild.
Allerdings werden auch bei dem Austausch der Substituenten am Atom E induktive Einflüsse wirksam, wie ein Vergleich der polaren Substituentenkonstante σ^* mit der chemischen Verschiebung bei Alkyl-trihydridoboraten ergibt: Abb. 7.2 .
In Abb. 7.3 sind die Änderungen der chemischen Verschiebungen in isostrukturellen $H_3B\text{-}ER_n^{(-)}$-Verbindungen bei der Variation des direkt am Bor gebundenen Elementes E innerhalb einer Hauptgruppe schematisch dargestellt. Dem großen Sprung der Shifts von der 2. zur 3. Periode stehen nur noch verhältnismäßig geringe Änderungen beim Übergang zu den Gruppenelementen der nächst höheren Perioden gegenüber.

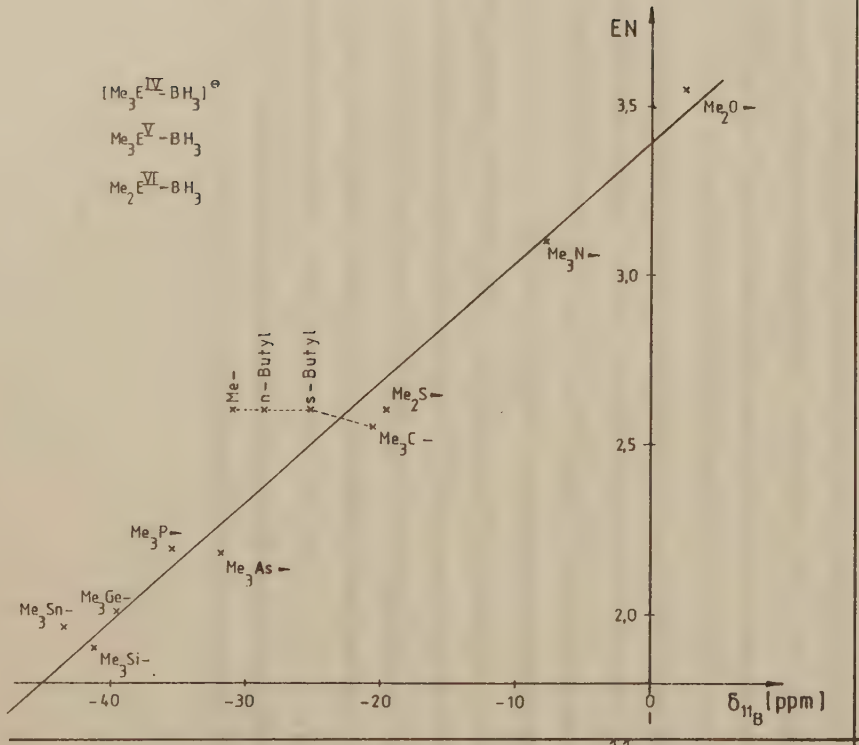


Abb. 7.1: Zusammenhang zwischen der ^{11}B-chemischen Verschiebung und der Elektronegativität in H_3B-ER_n-Verbindungen

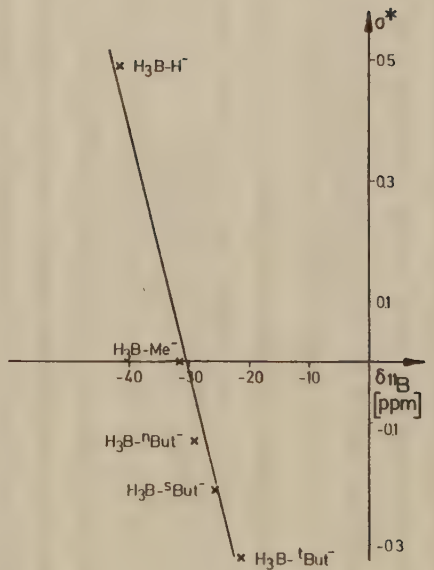


Abb. 7.2: Gegenüberstellung der ^{11}B-chemischen Verschiebung und der Taftkonstante σ^* des Substituenten R in Trihydridoboraten

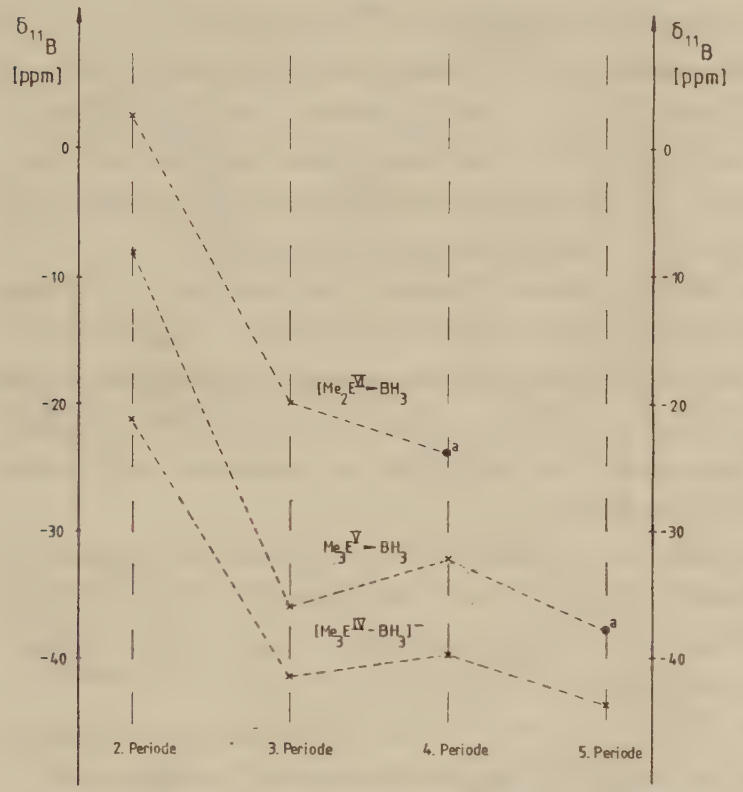


Abb. 7.3 : Änderung der ^{11}B-chemischen Verschiebung bei Variation des Bor-gebundenen Elementes innerhalb einer Hauptgruppe in $Me_nE\text{-}BH_3^{(-)}$-Verbindungen

a) extrapolierte Werte nach (7.11)

Die $\delta_{^{11}B}$-Werte für die Addukte von Dimethylselenid und Trimethylstiban+ wurden über (7.11) unter Verwendung der

+Für die Existenz eines Trimethylstiban-Adduktes mit Borwasserstoff gibt es bislang keine Hinweise. MENTE und MILLS fanden bei der Umsetzung von Trimethylstiban mit Diboran bzw. BH_3-THF Produkte, die nicht charakterisiert werden konnten, aber im IR keine B-H-Schwingung aufwiesen und somit gegen die Bildung des Adduktes sprechen[108].

Pauling-Elektronegativitätswerte [79] extrapoliert.

Bei einem Vergleich der ^{11}B-chemischen Verschiebungen der $H_3B\text{-}ER_n^{(-)}$-Verbindungen mit den $\delta_{^{13}C}$-Werten isoelektronischer Methanderivate ($H_3C\text{-}ER_n$) wird eine lineare Beziehung gefunden, ein Hinweis auf eine ähnliche Abhängigkeit der ^{13}C-Resonanz von der Substituentenelektronegativität: Abb. 7.4 .

Der Einfluß des zentralen Elementes E auf die über zwei Bindungen entfernten Wasserstoffe wird über ein Kohlenstoff wie über ein Bor-Atom gleichermaßen wirksam. In Abb. 7.5 sind die ^1H-NMR-Shifts der H_3B- gegenüber denen der H_3C-Protonen in einem Diagramm aufgetragen. Die Korrelation der Wertepaare ergibt einen linearen Zusammenhang.

Ein Vergleich der $\delta_{^1H}$-Werte und der $\delta_{^{11}B}$-Werte der H_3B-Gruppen lassen zwar einen gemeinsamen Trend erkennen, die einzelnen Wertepaare liegen aber zu weit gestreut, um eine direkte Abhängigkeit zu postulieren ($r = 0{,}812$).

Die lineare Beziehung der ^{11}B- und ^{13}C-chemischen Verschiebungen wie sie für $H_3B\text{-}ER_n^{(-)}$ und isoelektronische Methanderivate besteht, wird auch für die Gesamtheit aller Alkylhydridoborate und der entsprechenden Alkane gefunden (Abb. 7.6). Eine ähnliche Korrelation wurde bereits von SPIELVOGEL und PURSER [109a] bei einem Vergleich der $\delta_{^{11}B}$-Werte einer Reihe von Amin-Addukten an Alkylhydridoboranen mit den $\delta_{^{13}C}$-Werten der isostrukturellen Alkane vorgestellt. Über die Beziehung (7.12) lassen

$$\delta_{^{13}C} = 1{,}71\ \delta_{^{11}B} + 47 \quad \text{ppm rel. TMS} \qquad (7.12)$$

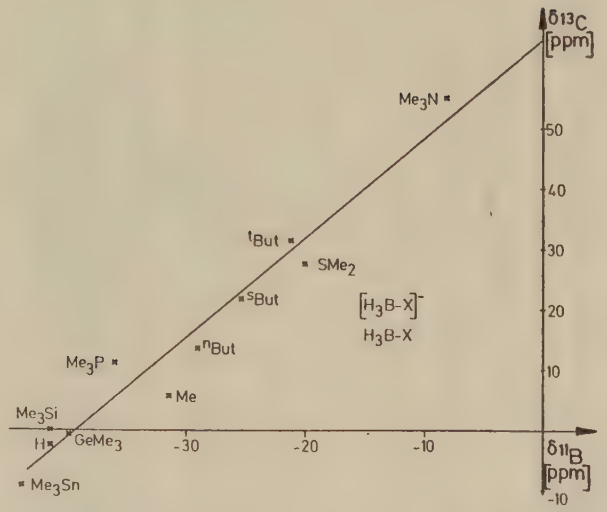


Abb. 7.4: Korrelation der chemischen Verschiebungen der Trihydridoborate bzw. -boranaddukte und der isoelektronischen Methanderivate H_3C-X.

Abb. 7.5: Korrelation der chemischen Verschiebungen der B-H und der C-H-Protonen in den Trihydridoboraten bzw. -boranaddukten.

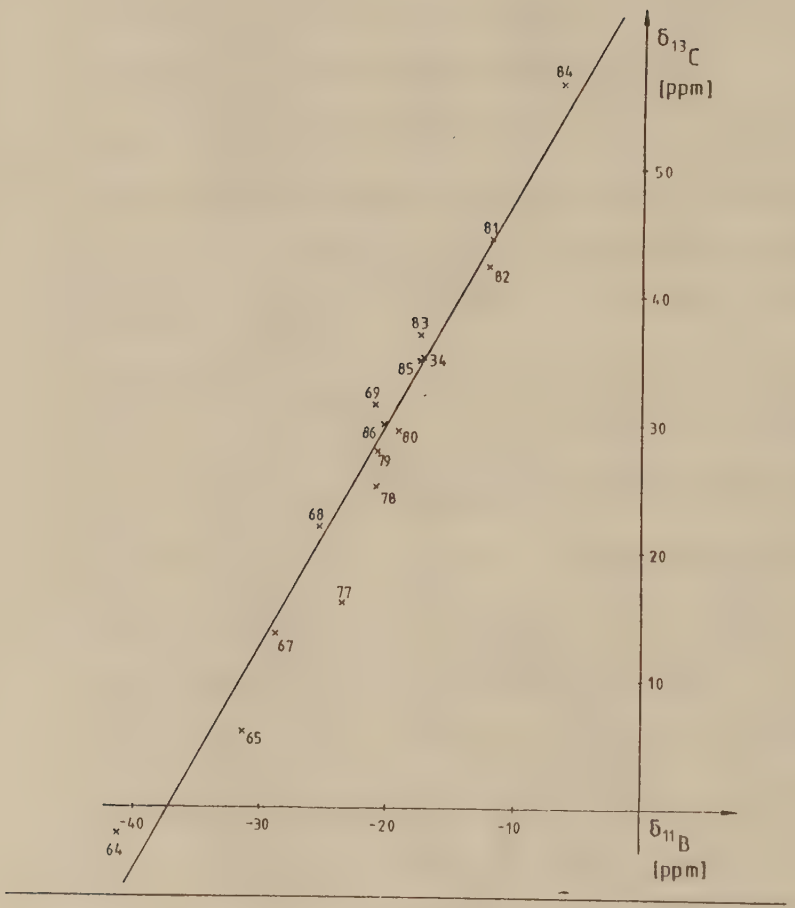


Abb. 7.6: Korrelation der ^{11}B- und ^{13}C-chemischen Verschiebungen isoelektronischer Alkylhydridoborate und Alkane. Die Werte der einzelnen Verbindungen sind in den Tabellen 7.9 und 7.10 zusammengefaßt.

sich aus den ^{11}B-NMR-chemischen Verschiebungen der Boran-Aminaddukte die $\delta_{^{13}C}$-Werte der Kohlenstoffe, die in den entsprechenden Alkanen in der Position des Boratoms sitzen, mit einer Standardabweichung von $\pm$ 2,5 ppm bei einem Bereich von über 50 ppm bestimmen. Die linearen Beziehungen gelten auch für paarweise additive Parameter[109b] und Substituentenparameter[109c] dieser Verbindungsklasse.

NÖTH und WRACKMEYER[74] bestätigten an einer weiteren Reihe von Boran-Aminaddukten die lineare Beziehung zwischen den ^{11}B- und ^{13}C-NMR-chemischen Verschiebungen und zeigten, daß darüber hinaus auch eine Korrelation zwischen $\delta_{^{14}N}$- und $\delta_{^{13}C}$-Werten besteht.

Aus den bei den Umsetzungen von Lithium-Alkylen mit BH_3-THF erhaltenen Produktmischungen (siehe Abs. 5.) wurden die ^{11}B-NMR-Daten einer Reihe bisher unbekannter Alkylhydridoborate erhalten, die zusammen mit bekannten $\delta_{^{11}B}$-Werten weiterer Borate in Abb. 7.6 gegen die ^{13}C-chemischen Verschiebungen isostruktureller Alkane aufgetragen wurden. Über das least-square-Verfahren wurde die Ausgleichsgerade (7.13) erhalten:

$$\delta_{^{13}C} = 1{,}741\ \delta_{^{11}B} + 64.71 \quad \text{ppm rel. TMS} \qquad (7.13)$$

Der Korrelationskoeffizient beträgt 0,977. Die Standardabweichung liegt bei 3 ppm über einen Wertebereich von 60 ppm. (Berücksichtigt man die relativ starke Abweichung des Trihydridomethylborates $\underline{\underline{65}}$ und des Dihydrido-dimethylborates $\underline{\underline{77}}$ nicht, so wird eine Standardabweichung unter 2 ppm erreicht.)

Über die lineare Beziehung (7.13) gelang es, die zunächst nicht

identifizierbaren Umlagerungsprodukte, die bei den Reaktionen von sec.- und tert.-Butyllithium mit BH_3-THF auftraten, zu charakterisieren: In beiden Umsetzungen waren jeweils zwei Dihydridoalkylborate entstanden. Das bei tieferem Feld liegende Signal war in beiden Fällen dem sterisch anspruchsvolleren Di-sec.-butyl- bzw. Di-tert.-butyl-dihydridoborat zuzuordnen, wie eine Abschätzung der δ^{11}B-Werte über paarweise additive Parameter ergab. Die bei höherem Feld auftretenden Signale mußten Dihydridoboraten zugeordnet werden, bei denen ein oder zwei Alkylliganden zu sterisch weniger anspruchsvollen n- bzw. iso-Butylgruppen isomerisierten.

Die Berechnung der ^{13}C-chemischen Verschiebungen nach (7.13) und ein Vergleich mit den möglichen isoelektronischen und isostrukturellen Alkanen zeigen, daß in beiden Fällen lediglich ein Alkylrest umlagerte. Die Ergebnisse sind in der folgenden Aufstellung zusammengefaßt und geben zugleich ein Beispiel für die gute Übereinstimmung der berechneten und gemessenen Daten:

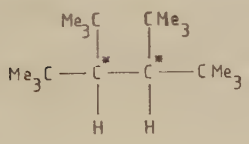
Li ^{s}But + BH_3-THF →	$^{s}But_2BH_2^-$	+	$^{s}But\,^{n}ButBH_2^-$	$^{n}But_2BH_2^-$
$\delta_{^{11}B}$ [ppm]:	- 11,9		- 15,8[a]	- 20,7[b]
	⇓ (7.13)		⇓ (7.13)	⇑ (7.13)
$\delta_{^{13}C}$ [ppm]:	44,0		37,2	
	$^{s}But_2CH_2$		$^{s}But\,^{n}ButCH_2$	$^{n}But_2CH_2$
$\delta_{^{13}C}$ [ppm]:	44,5[c]		36,7[c]	29,6[c]

Li ^{t}But + BH_3-THF →	$^{t}But_2BH_2^-$	+	$^{t}But\,^{i}ButBH_2^-$	$^{i}But_2BH_2^-$
$\delta_{^{11}B}$ [ppm]:	- 6,34		- 13,4[a]	- 22,7
	⇓ (7.13)		⇓ (7.13)	⇑ (7.13)
$\delta_{^{13}C}$ [ppm]:	53,7		41,4	
	$^{t}But_2CH_2$		$^{t}But\,^{i}ButCH_2$	$^{i}But_2CH_2$
$\delta_{^{13}C}$ [ppm]:	56,5[c]		42,0[c]	25,2[c]

a) $\delta_{^{11}B}$ - Wert des zunächst nicht eindeutig identifizierbaren Dihydridoborates;

b) $\delta_{^{11}B}$ - Wert aus der Umsetzung Li^{n}But + BH_3-THF: -19,3ppm; c) Lit.: 85).

Da bisher kaum ^{13}C-NMR-Daten für Alkane mit mehr als 9 Kohlenstoffatomen bekannt sind, kann die Korrelation nicht auf die ^{11}B-NMR-Daten der Tri- und Tetrabutylborate erweitert werden. Die Inkrementrechnung[85], über die die ^{13}C-chemischen Verschiebungen größerer Alkane bestimmbar sind, stößt insbesondere bei sterisch anspruchsvollen Alkanen rasch an ihre Grenzen, da räumlich bedingte Veränderungen in den Bindungslängen wie sie z.B. bei tert.-Butyl-substituierten Alkanen beobachtet werden[110], nicht weiter berücksichtigt werden. Darauf weisen C.RÜCHARDT und Mitarbeiter[111] bei einem Vergleich des gemessenen und des durch Inkrementrechnung bestimmten $\delta_{^{13}C}$-Wertes für die Ethan-Kohlenstoffe in sym. Tetra(tert.-butyl)ethan hin:



$\delta_{^{13}C}$ = 57,06 ppm; (58,4 ppm[112])
$\delta_{^{13}C}$ = 51,58 ppm berechnet nach[85]

Eine weitere Möglichkeit zur Abschätzung der ^{13}C-chemischen Verschiebungen wurde vor kurzem von DUBOIS und CARABEDIAN vorgestellt[136]. Unter Verwendung topologischer Parameter λ_R, die den Effekt der unterschiedlichen Mono- und Polyalkylgruppen-Umgebung um den betrachteten Kern beschreiben, läßt sich die ^{13}C-Resonanz in großen Alkanen (aber auch in Alkenen, Alkinen, Alkoholen, Aminen, Ketonen und Estern) mit guter Übereinstimmung zu gemessenen Werten bestimmen.

Für die Ethan-Kohlenstoffe im oben erwähnten Beispiel erechnet sich ein $\delta_{^{13}C}$-Wert von 58,0 ppm, der mit dem beobachteten Wert

sehr gut übereinstimmt. Allerdings weisen die Autoren darauf hin, daß auch bei dieser Methode mit wachsender Zahl sterisch anspruchsvoller Alkylsubstituenten größere Abweichungen zwischen berechneten und experimentellen Shiftwerten beobachtet werden.

Die Abschätzung der ^{13}C-NMR-Daten über die ^{11}B-chemischen Verschiebungen isostruktureller Borate bietet die Möglichkeit einer weiteren Voraussage. Allerdings gilt es auch hier einschränkend zu berücksichtigen, daß aufgrund der mit 165 ppm[32] um 10 ppm gegenüber der C-C-Bindung verlängerten B-C-Bindung die sterischen Verhältnisse in Alkylboraten generell günstiger sind. Die Abschätzung der ^{13}C-Werte für die beiden sterisch stark belasteten Alkane Tris(tert.-butyl)methan 105a und 1,1,1 Tris(tert.-butyl)ethan 107a zeigen bei einer Bestimmung über den ^{11}B-Wert der Tris(tert.-butyl)borate 105 und 107 und der Berechnung nach LINDEMANN und ADAMS[85] bzw. DUBOIS und CARABEDIAN[136] beachtliche Unterschiede.

$\delta_{^{13}C}$ = 60,7 ppm nach ^{11}B-NMR für 105a
= 67,6 ppm nach Berechnung[85]
= 64,6 ppm nach Berechnung[136]

$\delta_{^{13}C}$ = 46,6 ppm nach ^{11}B-NMR für 107a
= 49,8 ppm nach Berechnung[85]
= 43,9 ppm nach Berechnung[136]

Leider ist der $\delta_{^{13}C}$-Wert von 105a bisher nicht veröffentlicht worden. Das Alkan wurde 1970 erstmals dargestellt[116].

Eine generelle Korrelation der ^{11}B- und ^{13}C-chemischen Verschiebungen von Verbindungen mit beliebigen Liganden am tetrakoordi-

nierten Bor- bzw. Kohlenstoffatom besteht nicht. Lediglich ein Trend, wie er bereits von NÖTH und VAHRENKAMP[115] gefunden wurde, läßt sich aus Abb. 7.7 herauslesen. Mit zunehmender Zahl elektronegativer Substituenten tritt sowohl am Bor wie auch am Kohlenstoff eine Tieffeldverschiebung ein. Der Einfluß der Substituenten auf die chemische Verschiebung wirkt sich jedoch unterschiedlich aus. Nimmt man nach einem Vorschlag von ENGELHARDT[114] bei den Boraten wie bei den Kohlenstoffverbindungen eine nahezu konstante mittlere Anregungsenergie $^3\Delta E$ an, so bestimmen die Faktoren $\langle r^{-3}\rangle_{n_p}$ und P_u nach Gl. (7.5) die Größe der paramagnetischen Abschirmungskonstante. Diese beiden Größen ändern sich bei einem Substituentenaustausch nicht unbedingt linear und wirken gegenläufig auf den Betrag von σ_p ein. Ferner beeinflussen diese Faktoren σ_p bei verschiedenen Kernen unterschiedlich, wie ENGELHARDT und Mitarbeiter[114] am Beispiel der ^{29}Si- und ^{13}C-Resonanz isostruktureller Verbindungen zeigten.

Der fast parallele Verlauf der beiden Geraden 1 und 2 in Abb. (7.7) zeigt an, daß sowohl bei Boraten wie auch bei Aminaddukten der Substituenteneinfluß auf das Zentralatom unabhängig von dessen effektiver Ladungsdichte in gleicher Weise wirksam wird, während letztere den Abstand der beiden Geraden bestimmt.

Die konvexe Krümmung der Verbindungslinien bei schrittweiser Substitution von Liganden zunehmender Elektronegativität gegenüber E am Zentralatom kehrt sich bei Austausch gegen die elektropositive Trimethylsilylgruppe um. Während bei den Methyl$_{4-n}$E(SiMe$_3$)$_n$-

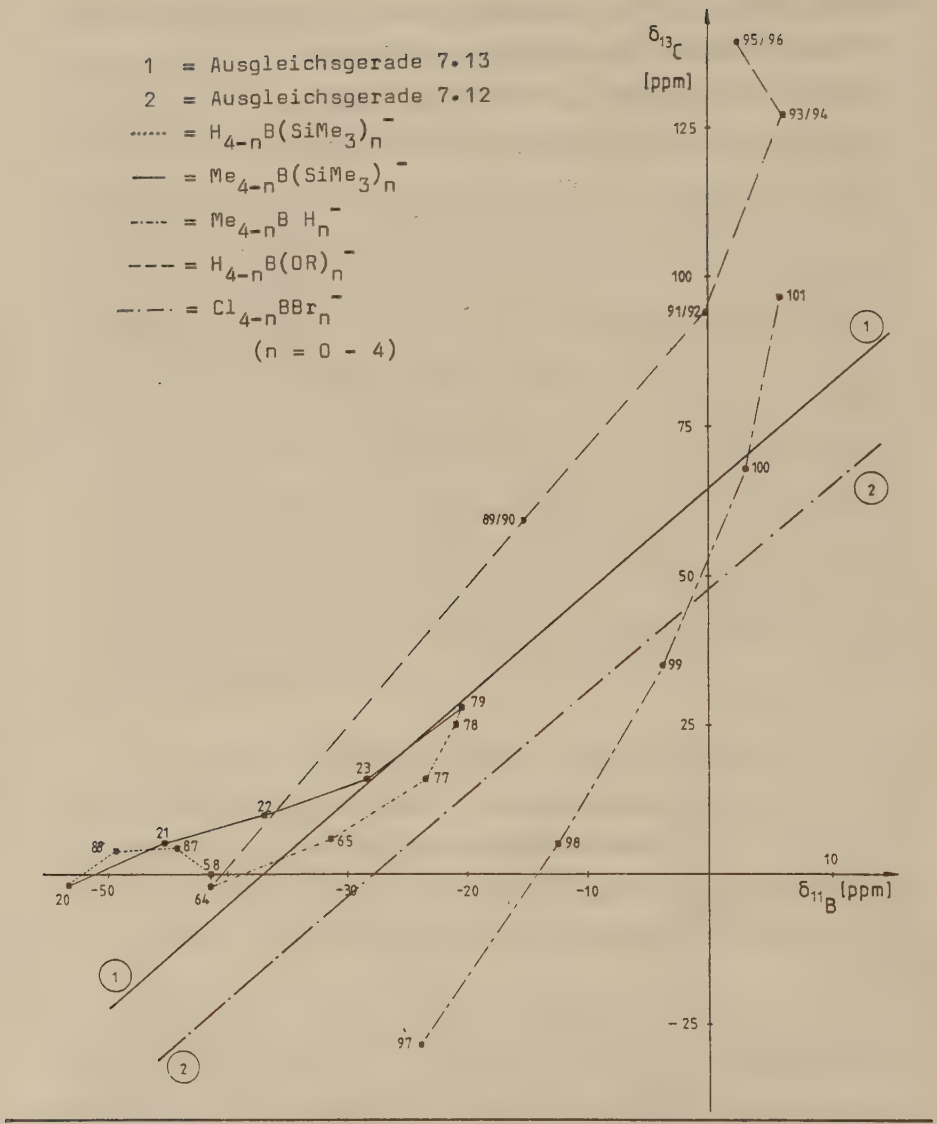


Abb. 7.7: Korrelation ^{11}B- und ^{13}C-chemischer Verschiebungen isoelektronischer Borate und Alkane. (Tabelle 7.12)

Verbindungen dieser Trend nur wenig zum Ausdruck kommt, - die Verbindungslinien deuten einen Wendepunkt an - wird der konkave Krümmungsverlauf bei den $H_{4-n}E(SiMe_3)_n$-Verbindungen deutlich.

Eine lineare Beziehung zwischen den ^{11}B-chemischen Verschiebungen und der Summe der Elektronegativitäten der Substituenten am Bor besteht nicht. Auch die Summe der Taft-Konstanten σ^* der Liganden in Alkylboraten korreliert nicht mit den $\delta_{^{11}B}$-Werten der Gesamtheit dieser Verbindungsreihe. Wie aus Abb. 7.8 allerdings zu ersehen ist, treten bei Variation allein der Alkylliganden bei konstantem Verhältnis der B-H- und B-C-Bindungen lineare Abhängigkeiten mit der Summe der σ^*-Werte auf. Während demnach die chemische Verschiebung des zentralen Boratoms durch die direkt gebundenen Nachbaratome in komplexer Art beeinflußt wird, wirken die entfernten Atome bzw. Molekülgruppen vor allem induktiv auf die ^{11}B-Resonanz des Borates. Selbst zunehmend sterische Belastung durch große Alkylgruppen - wie z.B. in der Reihe der $Me_{4-n}B^tBut_n$-Anionen (n=0,1,2,3) - unterbricht diesen Effekt nicht.

In Abb. 7.9a werden die Shiftänderungen beim Übergang vom perhydrierten zu den tetraalkylierten Boraten schematisch dargestellt. Die Lage der Punktereihen, die an die sogenannte "sagging pattern" erinnern, wie sie z.B. auch in der ^{29}Si-NMR-Spektroskopie auftreten, zeigen, daß keine lineare Additivität der Substituenteneffekte gegeben ist. Zur Abschätzung der $\delta_{^{11}B}$-Werte müssen daher paarweise[109b)] oder trigonal[92)] additive Substituentenparameter verwendet werden.

Zum direkten Vergleich sind in Abb. 7.9b die $\delta^{13}C$-Werte der

isoelektronischen Alkane in gleicher Weise schematisch dargestellt. Während für Alkylsubstituenten der nach Gl. (7.13) erwartete parallele Verlauf der Punktereihen für Borate und Alkane bestätigt wird, werden die unterschiedlichen Shiftänderungen bei Trimethylsilylgruppen-Substitution deutlich, die in Abb. 7.7 zu dem veränderten Krümmungsverlauf der Korrelationspunkte der entsprechenden Verbindungsreihen führt.

Ein Vergleich der $\delta_{^{13}C}$-Werte der Methylgruppen am Bor und am Silizium in der Reihe $[(Me_3Si)_{3-n}BMe_{1+n}]^-$ läßt einen gemeinsamen Trend vermuten. Für die vorliegenden Daten können jedoch keine eindeutigen Zusammenhänge formuliert werden. Die ^{13}C-chemischen Verschiebungen sind in der folgenden Tabelle zusammen mit den Werten der isoelektronischen, silylsubstituierten Alkane zusammengefaßt.

Tabelle 7.1

Vergleich der ^{11}B- und ^{13}C-chemischen Verschiebungen in isoelektronischen Silylmethylboraten und -methanen

	$[((H_3C^a)_3Si)_{3-n}B(C^bH_3)_{n+1}]^-$			$((H_3C^a)_3Si)_{3-n}C^c(C^bH_3)_{n+1}$		
	$\delta_{^{13}C^a}$ [ppm]	$\delta_{^{11}B}$ [ppm]	$\delta_{^{13}C^b}$ [ppm]	$\delta_{^{13}C^a}$ [ppm]	$\delta_{^{13}C^c}$ [ppm]	$\delta_{^{13}C^b}$ [ppm]
n = 0	7,74	-28,5	18,72	-4,7	16,1	26,1
n = 1	-0,5	-36,9	3,4	--	--	--
n = 2	2,2	-45,4	4,97	0,86	5,2	13,7

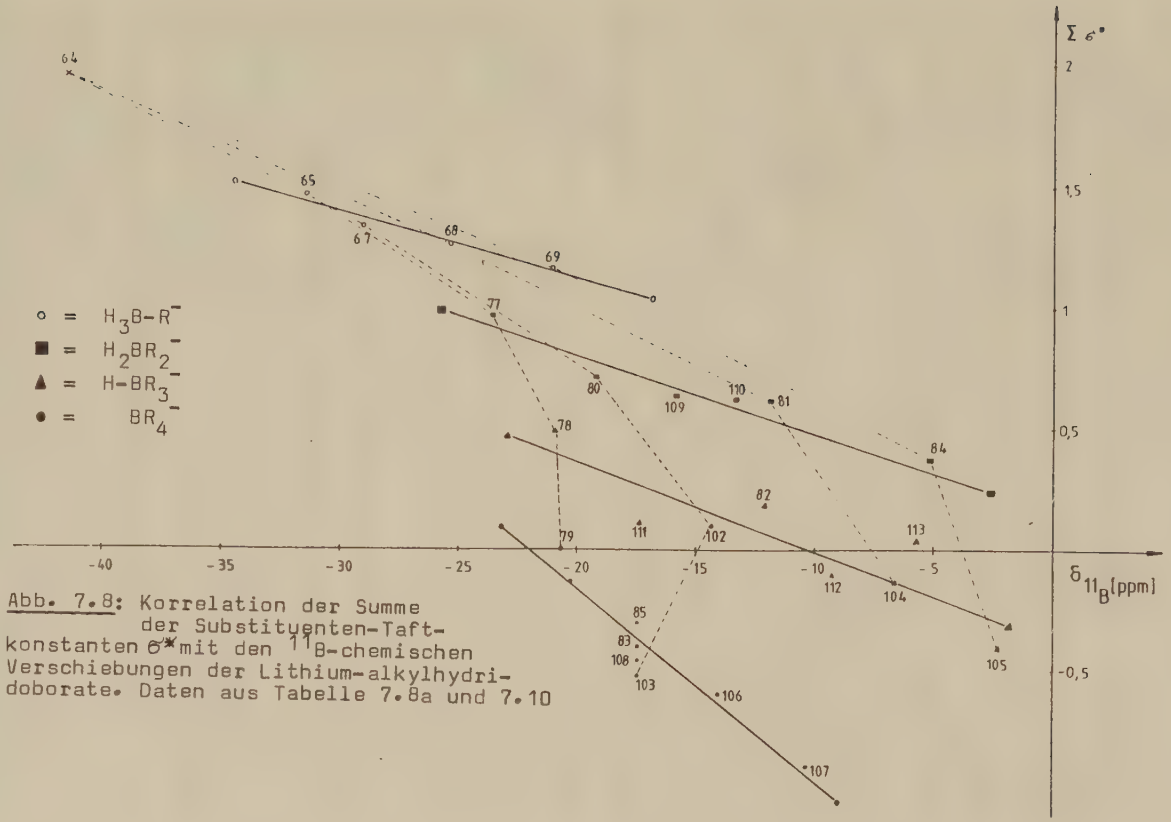


Abb. 7.8: Korrelation der Summe der Substituenten-Taftkonstanten σ^* mit den ^{11}B-chemischen Verschiebungen der Lithium-alkylhydridoborate. Daten aus Tabelle 7.8a und 7.10

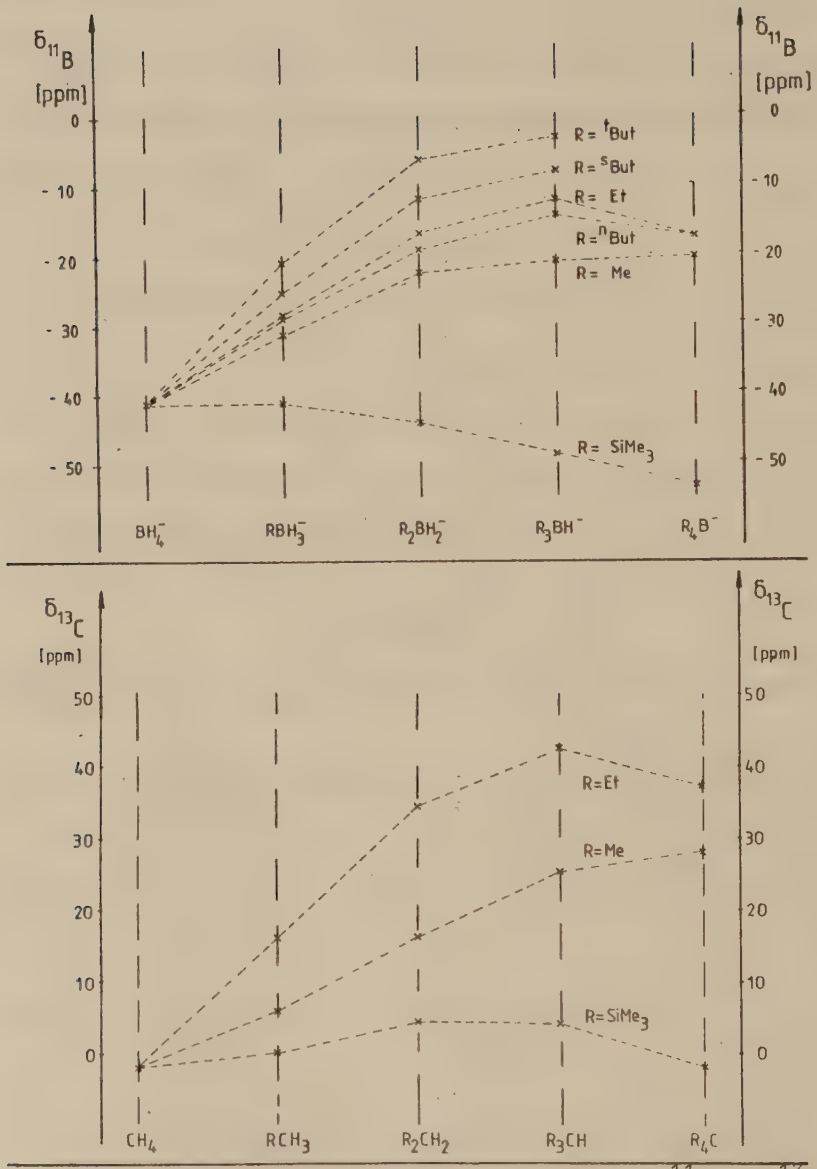


Abb. 7.9a und b: Schematische Darstellung der ^{11}B und ^{13}C-Shift-änderungen bei schrittweiser Substitution eines Alkyl- bzw. Silylrestes gegen Wasserstoff am Bor und Kohlenstoff

^{13}C-chemische Verschiebungen der Ringkohlenstoffe in den Silyl-9-BBN-aten

Die Zahl der ^{13}C-NMR-Signale der 9-BBN-Ringkohlenstoffe in den Lithium-9-silyl-9-BBN-at-Verbindungen 24, 33 und 52 variiert mit dem Grad der Symmetrie am zentralen Boratom. Für das symmetrische Lithium-9-bis(trimethylsilyl)-9-BBN-at 24 treten für die Kohlenstoffatome C_2, C_4, C_6 und C_8 sowie für C_3 und C_7 je ein Signal im ungefähren Intensitätsverhältnis 2 : 1 auf. Sind zwei verschiedene Substituenten X und Y am Bor gebunden wird die Shift-Äquivalenz der Kohlenstoffatome C_2, C_4, C_6, C_8 und C_3, C_7 aufgehoben. Während nämlich Substituent X in syn-Position zu C_2, C_4 bzw. C_3 steht, liegt Substituent Y in syn-Position zu C_6, C_8 bzw. C_7. Entsprechend stehen X und Y anti zu den jeweils anderen Kohlenstoffen.

Die damit verbundene unterschiedliche chemische Umgebung für die einzelnen Ringkohlenstoffe führt zu einer Aufspaltung der Signale, die bei den Kohlenstoffpaaren C_2, C_4 und C_6, C_8 zwischen 3 und 4 ppm liegt und bei C_3 und C_7 noch max. 0,3 ppm beträgt.

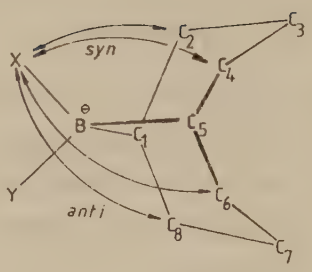
Einem Vorschlag von BROWN und SODERQUIST[118)] folgend, soll eine Zuordnung syn-ständiger Substituenten zu den entsprechenden Ringhälften des 9-BBN-Gerüstes versucht werden.

In der ^{13}C-NMR-Spektroskopie[+] tritt der sogenannte γ-Effekt auf: In einem Molekül führt der Einfluß von C-Atomen in α- und β-Stellung zu einer Tieffeldverschiebung der Resonanz eines

---

[+] Ähnliche Beobachtungen werden auch in der NMR-Spektroskopie anderer Kerne gemacht.

beobachteten ^{13}C-Kerns. Dagegen schirmen C-Atome in γ-Stellung den beobachteten ^{13}C-Kern ab. Solche positionsabhängige Einflüsse auf die Resonanz eines ^{13}C-Kernes zeigen ebenso, wenn auch in unterschiedlichem Ausmaß, andere Atome.



Neben dem Zusammenhang mit der Zahl der Bindungen zwischen den Atomen entscheidet die Konformation im Molekülverband über die Größe des γ-Effektes. In aller Regel wird nur in γ-gauche-Position ein hochfeldschiebender Einfluß von Atomen beobachtet. In γ-trans-Position bleibt der Effekt, wenn überhaupt, sehr klein[119].

Ein Substituent X in der starren Syn-Position in 9-BBN-aten zu den Kohlenstoffen der einen Ringhälfte des 9-BBN-Gerüstes sollte demnach einen Hochfeldshift in der ^{13}C-Resonanz dieser Kohlenstoffe induzieren. Ein Vergleich mit anderen symmetrisch substituierten 9-BBN-aten mit jeweils gleichen Liganden X oder Y gibt einen Aufschluß über die Größe dieses γ-Effektes. Aufgrund dieser Überlegungen wird in Tabelle 7.2 eine Zuordnung der ^{13}C-Daten vorgeschlagen+:

+Zu einer Absicherung der vorgeschlagenen Zuordnung fehlen bislang die ^{13}C-NMR-Daten weiterer 9-BBN-at-Verbindungen zum Vergleich.

Tabelle 7.2

Zuordnung der ^{13}C-NMR-Daten zu den 9-BBN-Gerüstkohlenstoffatomen in Trimethylsilyl-substituierten 9-BBN-aten

Substituenten am Bor		Nr.	$\delta^{13}C$ [ppm]			
X	Y		$C_{2,4}$ [a]	$C_{6,8}$	C_3 [a]	C_7
H	H	34a	36,5	36,8	27,1	27,1
Me_3Si	Me_3Si	24	34,5	34,5	25,4	25,4
Me	Me_3Si	33	30,11	34,42	25,4	24,7
H	$(Me_3Si)_3Si$	52	37,66	34,66	26,9 [b]	26,9 [b]

a) syn zu X, anti zu Y
b) breites Signal

7.3.2. Kopplungen

In Abschnitt 7.2.2. wurde auf die Bedeutung des Fermi-Kontakt-Terms für die indirekte Kopplung zwischen Kernen in gesättigten Molekülverbänden hingewiesen. Untersuchungen der $^1J[B,E]$-Kopplungen bestätigen die Gültigkeit dieser Annahme[120]. Berechnungen haben gezeigt, daß auch bei $^1J[^{29}Si,^{13}C]$-Kopplungen der Orbital-Term und der dipolare Term für den Kopplungsmechanismus nur eine sehr untergeordnete Rolle spielen[121]. Für eine qualitative Diskussion über die Kopplungen der hier behandelten Verbindungen können diese Terme unberücksichtigt bleiben.

7.3.2.1. Kopplungen über eine Bindung

Bor-Wasserstoff-Kopplungen

Die Kopplungskonstanten $^1J[^{11}B,^1H]$ vierfachkoordinierter Borverbindungen variieren um etwa 40 Hz. Die Beträge - sie liegen zwischen

65 und 106 Hz[+]- sind im Vergleich zu den bei dreifachkoordinierten Borverbindungen auftretenden B-H-Kopplungen um etwa ein Viertel kleiner. Dies wird allgemein mit einem geringeren s-Anteil in der B-H-Bindung erklärt. Die s-Bindungsordnung, nach (7.8) von mitentscheidender Bedeutung für die Größe von $\Pi_{A,B}$, nimmt bei dem Übergang vom sp^2- zum sp^3-hybridisierten Bor-Atom deutlich ab.

Die Größe der Kopplung der Trihydridoborate und Trihydridoboran-Addukte $H_3B\text{-}ER_n^{(-)}$ bleibt von der Elektronegativität der Liganden $-ER_n$ weitgehend unbeeinflußt. Der nach der qualitativen Regel von BENT[124] - der s-Charakter eines Atoms konzentriert sich in den zu elektropositiven Substituenten gerichteten Orbitalen (bzw. der p-Charakter eines Atoms konzentriert sich in den zu elektronegativen Substituenten gerichteten Orbitalen) - zu erwartende Trend einer Zunahme des Kopplungsbetrages mit steigender Elektronegativität des Substituenten wird für diese Verbindungsreihe nicht beobachtet.

Damit verbunden wird auch kein Zusammenhang zwischen der ^{11}B-chemischen Verschiebung und $^1J[^{11}B,^1H]$ gefunden, da die $\delta_{^{11}B}$-Werte eine gute Korrelation mit der Elektronegativität des Substituenten zeigen.

Ein Vergleich der B-H-Valenzschwingungen mit der B-H-Kopplungskonstante führt dagegen, wie in Abb. 7.11 gezeigt wird, zu einer linearen Beziehung. WATANABE[122] und später BERSCHIED und PURCELL[95]

[+]Polyborane werden nicht berücksichtigt.

korrelierten $^{1}J[^{11}B,^{1}H]$ einer Reihe von H_3B-X-Verbindungen mit ν^{av}_{B-H}, dem gewichteten Mittel[123] der symmetrischen und antisymmetrischen B-H-Valenzschwingung, ausgehend von der Annahme von BENT, daß sowohl die E-H-Bindungsstärke als auch die E-H-Kopplung vom s-Anteil in der Bindung bestimmt werden+. Obwohl diese theoretische Begründung++ angezweifelt werden kann[107a] und die gute Korrelation, die auf H_3B-X-Addukte beschränkt bleibt - Hinzunahme anderer Hydridoborane und Polyborane führt zu einer schlechteren Korrelation - zufälligen Charakter hat, fügen sich auch die $[H_3B\text{-}E^{IV}R_3]$ Li-Verbindungen in diese Beziehung ein.

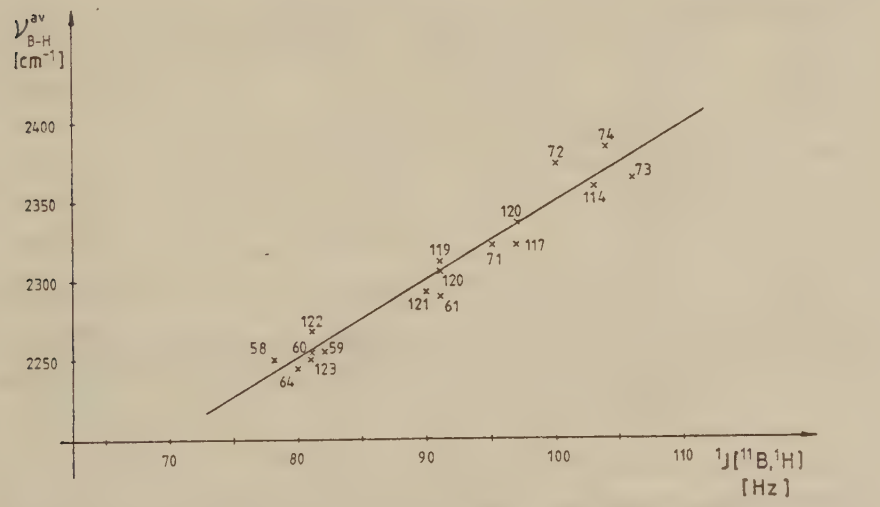


Abb. 7.11: Korrelation der gemittelten B-H-Valenzschwingungen mit der B-H-Kopplung. Werte siehe Tabelle 7.14

+Ein direkter Vergleich mit den Kraftkonstanten, die unmittelbar mit der Bindungsstärke zusammenhängen, ist aufgrund fehlenden Datenmaterials nicht möglich.

++KLOSE[126] zeigte am Beispiel der $^{2}J[X\text{-}C\text{-}H]$-Kopplung, daß ein

b.w.

In Abb. 7.12 werden die $^1J[^{11}B, ^1H]$ -Werte der $H_3B\text{-}ER_n^{(-)}$-Verbindungen gegen die $^1J[^{13}C, ^1H]$ -Werte der isoelektronischen monosubstituierten Methane aufgetragen.

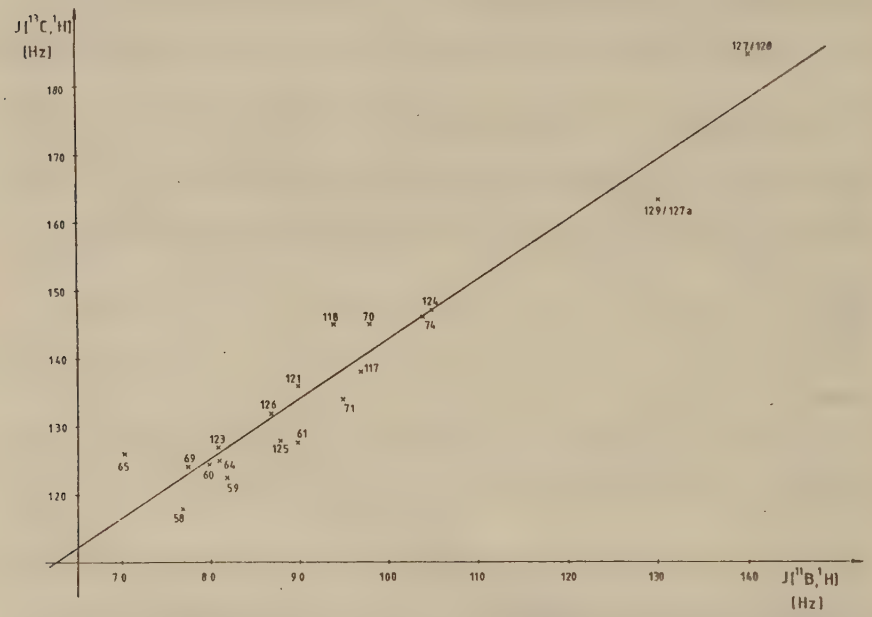


Abb.: 7.12: Korrelation der B-H-und C-H-Kopplungskonstanten in isoelektronischen $H_3E\text{-}X$-Verbindungen. Werte siehe Tabelle 7.13

Zusammenhang zwischen der Größe der Kopplungskonstante und den Überlappungsintegralen für die Bindungsorbitale zwischen X und H besteht. Je besser die Überlappung ist, um so größer wird die Orbital-Bindungsstärke und die Kopplungskonstante. Bindungsstärke und Betrag der Kopplung hängen demnach von der Größe der Überlappung der Orbitale, die zur Bindung beitragen, ab.

ONAK und Mitarbeiter[96] stellten einen Zusammenhang zwischen den Kopplungskonstanten in diesen Verbindungsreihen fest. B.WRACKMEYER[125] erweiterte diese Korrelation für Polyborane bzw. Carborane. Auch die Wertepaare der Trihydridoborate mit einem Liganden aus der IV. Hauptgruppe und der isoelektronischen Alkylverbindung fügen sich in die lineare Beziehung ein. Allerdings weichen insbesondere alkylsubstituierte Borate relativ stark ab. Während nämlich $^1J[^{13}C,^1H]$ für Methan, Ethan und Neopentan lediglich um 2 Hz differiert, treten bei den vergleichbaren Boraten Unterschiede von 11 Hz auf(Tab. 7.3).

Tabelle 7.3

$^1J[^{11}B,^1H]$ - und $^1J[^{13}C,^1H]$ -Kopplungskonstanten in Alkylboraten und isoelektronischen Alkanen.

Verbindungstyp	E=B $^1J[^{11}B,^1H]$ Hz	E=C $^1J[^{13}C,^1H]$ Hz
H_3E-H	81,4	125[a]
H_3E-Me	7o,3	125[a]
H_2EMe_2	66,6	125[b]
H_3E-CMe_3	77,7	124[a]
H-EMe_3	66,6	128[a]
H-$E(CMe_3)_3$	83	124[a]

a) Lit.: 84); b) Lit.: 117); c) Lit.: 116);

Diese Diskrepanz tritt bei einem Vergleich der B-H-Kopplungen von Hydrido-alkylboraten mit den Si-H-Kopplungen isostruktureller Alkylsilane nicht auf. Allerdings fehlt bisher vor allem für Silane ein größeres Datenmaterial, um die Korrelation, wie sie sich in Abb. 7.13 abzeichnet, weiter zu fundieren. Aus diesem Grund mußten auch Di-

und Monohydrido-Verbindungen in die Betrachtung mit aufgenommen werden. Die Linearität der Punktreihe scheint jedoch diesen erweiterten Vergleich zu rechtfertigen. Dieses Ergebnis stützt die "Verwandtschaft" zwischen Bor und Silizium, wie sie in der Schrägbeziehung des PSE postuliert wird und deutet die ähnlichen elektronischen Verhältnisse bei geringen Elektronegativitätsunterschieden zwischen den beiden Elementen an.

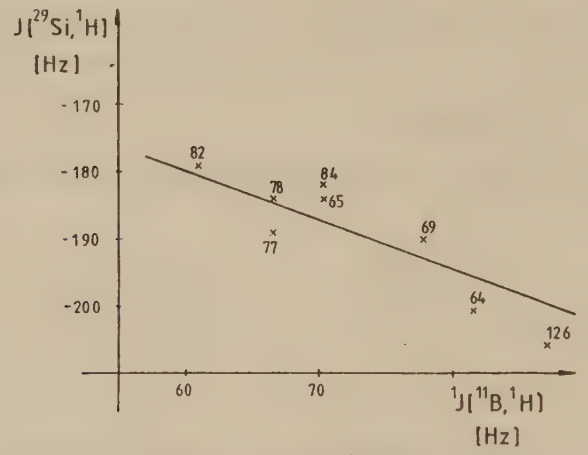


Abb. 7.13 : Korrelation der B-H- und Si-H-Kopplungen isostruktureller Verbindungen. Werte in Tab. 7.14

Die Variation der B-H-Kopplungskonstanten bei unterschiedlicher Alkylgruppensubstitution kann nicht auf rein ladungsbedingten Effekten am Bor-Atom beruhen. Eine Gegenüberstellung der Kopplungsbeträge und der Summe der polaren Substituentenkonstanten läßt nur einen Trend vermuten, der in Abb. 7.14 durch die eingezeichneten Geraden angedeutet wird. Danach besteht nur ein schwacher Zusammenhang zwischen den $^1J[^{11}B,^1H]$-Werten und innerhalb der Borate mit gleicher Zahl an B-H- und B-C-Bindungen.

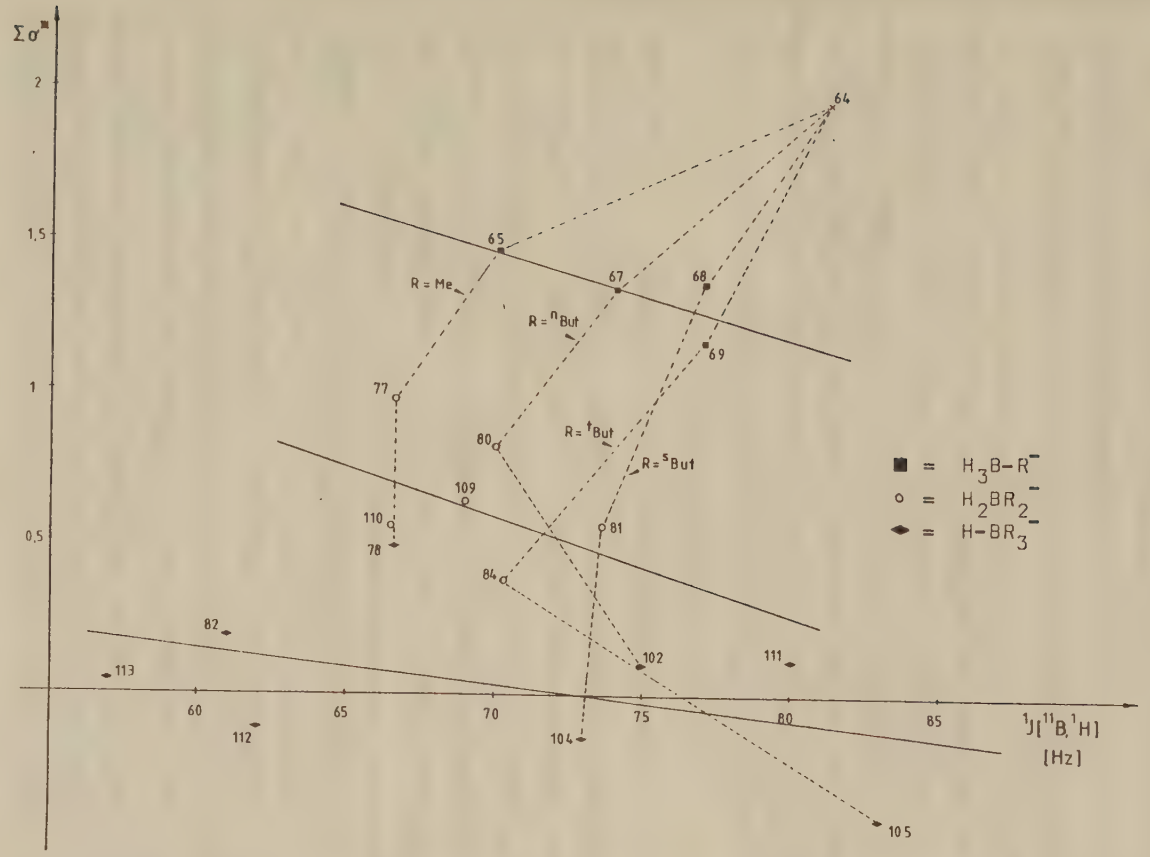


Abb. 7.14: Korrelation der Summe der Substituenten-Taftkonstanten σ* mit $^{1}J(B-H)$ in Alkylhydridoboraten

$^{13}C,^{11}B$-Kopplung

Die $^{1}J[^{13}C,^{11}B]$-Kopplungskonstanten in Alkylboraten bewegen sich zwischen 37 und 44 Hz[125]. Der Betrag der B-C-Kopplung im Lithium-tert.-butyltrihydridoborat, 69, bildet eine Ausnahme mit 48,2 Hz (siehe unten).

In der Reihe der Methylsilylboraten nimmt die Größe der B-C-Kopplung jedoch deutlich ab. Im Gegensatz zu den C-H- und B-H-Kopplungen, die bei schrittweiser Substitution von -H gegen $-SiMe_3$ in regelmässigen Stufen kleiner werden, ist dies bei den Werten für $^{1}J[^{13}C,^{11}B]$ nicht der Fall. Eine einfache Erklärung läßt sich dafür nicht geben. Die Daten sind in Tabelle 7.4 zusammengefaßt:

Tabelle 7.4

	$^{1}J[^{13}C,^{11}B]$ Hz		$^{1}J[^{13}C,^{1}H]$ Hz		$^{1}J[^{13}C,^{1}H]$ Hz
BMe_4^-	37 (39[a])	CH_4	125	BH_4^-	81,4
$Me_3Si\text{-}BMe_3^-$	32	$Me_3Si\text{-}CH_3$	118[b]	$Me_3Si\text{-}BH_3^-$	77
$(Me_3Si)_2BMe_2^-$	31	$(Me_3Si)_2CH_2$	109[b]	$(Me_3Si)_2BH_2^-$	70
$(Me_3Si)_3BMe^-$	c	$(Me_3Si)_3CH$	101[b]	$(Me_3Si)_3BH^-$	60[d]

a) Lit.: 127); b) Lit.: 93); c) nicht exakt bestimmbar; d) berechnet über paarweise additive Parameter;

Im Lithium-9-trimethylsilyl-9-methyl-9-BBN-at, 33, treten zwei unterschiedliche $^{1}J[^{13}C,^{11}B]$-Werte für die borgebundenen Kohlensstoffe auf. Während der Betrag der B-C-Kopplung des Kohlenstoffs in der Methylgruppe mit 34 Hz in den Bereich eines monosilylierten Borates fällt, liegt der Betrag der beiden Ringkohlenstoffe mit 41 Hz deutlich darüber und entspricht exakt dem Betrag im Kalium-9-dihydrido-

9-BBN-at, 34. Der starre Einbau des Bors in das 9-BBN-Ringsystem bleibt damit von den weiteren Substituenten am Bor unbeeinflußt.

$^{29}Si,^{11}B$- und $^{119}Sn,^{11}B$-Kopplungen

In der Literatur sind bislang nur wenige B-E-Kopplungswerte für E = Si, Sn, Pb bekannt geworden. Untersucht wurden die dreifachkoordinierten Borane des Typs $(R_2N)_2B\text{-}EMe_3$ [9,120,129]. Für 2-Trimethylsilyl-1,3-dimethyl-1,3-diaza-2-bora-cyclopentan, $[(CH_2)N(Me)]_2B\text{-}SiMe_3$ wurde im Doppelresonanzexperiment Betrag und Vorzeichen der Kopplung $^1J[^{29}Si,^{11}B] = -97$ Hz ($^1K[^{29}Si,^{11}B] = 12{,}66\ nm^{-3}$) bestimmt. Auch die Kopplung der isostrukturellen Trimethylstannyl-Verbindung trägt ein negatives Vorzeichen: $^1J[^{119}Sn,^{11}B] = -930$ Hz ($^1K[^{119}Sn,^{11}B] = 64{,}7\ nm^{-3}$).

Die Beträge der Kopplungen in den tetrakoordinierten Silyl- und Stannylboraten sind erwartungsgemäß kleiner, eine Folge des geringeren s-Anteils in den Bindungen um das tetrakoordinierte Bor-Atom. Aufgrund der Größe der Kopplungsbeträge ($\ggg 0$) darf man aber davon ausgehen, daß keine Vorzeichenumkehr auftritt (siehe auch 7.2.3.). Die Kopplungskonstanten $^1J[^{29}Si,^{11}B]$ in den Silylboraten bewegen sich in einem Bereich zwischen -74 und -48 Hz.

In Abb. 7.16 sind die Beträge der B-Si-Kopplung in Abhängigkeit von der Zahl der Silylsubstituenten schematisch dargestellt. Sowohl in den Methylsilylboraten als auch in den Hydridosilylboraten nimmt der Betrag der Kopplung mit wachsender Zahl der Silylgruppen am Bor ab. In Einklang mit der Regel nach BENT ist $^1J[^{29}Si,^{11}B]$ bei den monosilylierten Boraten 23, 32 und 58 am größten, da sich der wachsende s-Anteil nur auf eine Bindung zu einem elektropositiven Liganden erstreckt. Diese Interpretation bleibt jedoch rein

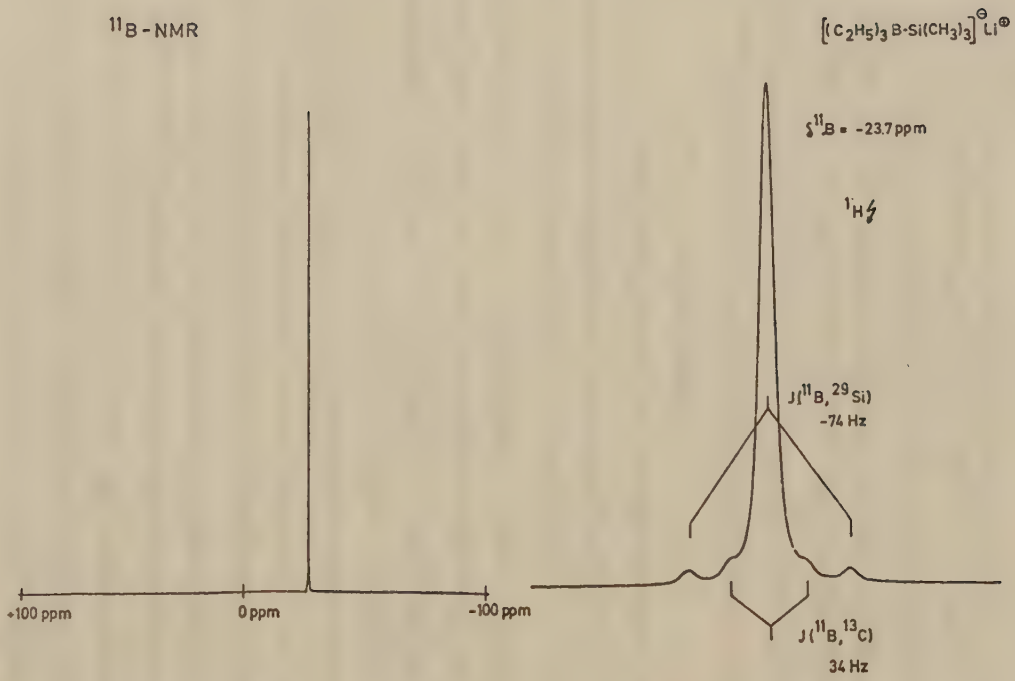


Abb. 7.15: ^{11}B-NMR-Spektrum von $[Et_3B\text{-}SiMe_3]Li$. Im ^{1}H-entkoppelten Spektrum werden die Kopplungssatelliten von ^{29}Si- und ^{13}C-Kernen sichtbar.

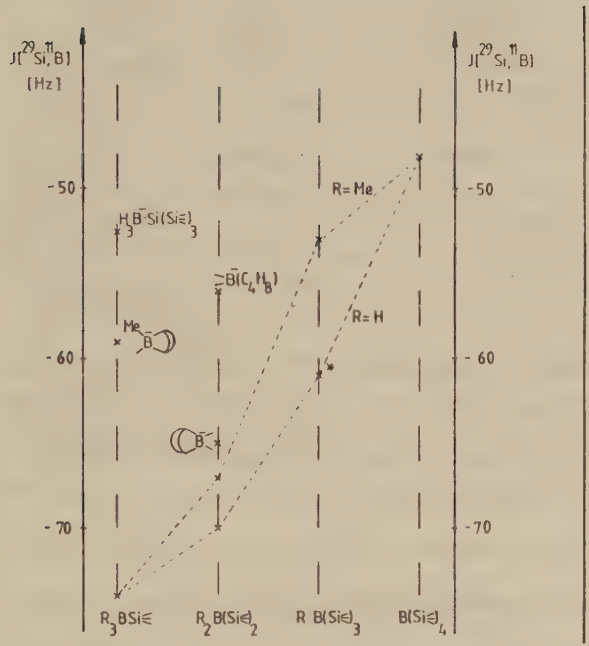


Abb. 7.16:

Darstellung der B-Si-Kopplung mit Variation der Zahl der Silylliganden und der Alkylliganden

qualitativ. Bei strenger Auslegung der Regel wäre stets ein kleinerer Kopplungsbetrag für die Hydridosilylborate gegenüber den Alkylsilylboraten zu erwarten, da die Elektronegativität vom Wasserstoff zum Kohlenstoff ansteigt, und letzterer daher mehr p-Anteile in der Bindung zum Bor beanspruchen sollte. Diese Diskrepanz zeigt den Einfluß anderer Faktoren, die die Kopplung beeinflussen. So läßt sich auch der gegenläufige Trend eines zunehmenden Kopplungsbetrages vom 9-Methyl-9-trimethylsilyl-9-BBN-at, 33, zum 9,9-Bis-(trimethylsilyl)-9-BBN-at, 24, eher mit sterischen Argumenten erklären. Dem kleinen $|^1J[^{29}Si,^{11}B]|$-Wert (59 Hz) für 33 steht, wie bereits erwähnt, eine relativ große B-C-Kopplung der Ringkoh-

lenstoffatome (41 Hz) gegenüber, während der Methylenkohlenstoff eine "normale" Kopplung (34 Hz) zeigt. Der starre und relativ kleine C-B-C-Bindungswinkel im 9-BBN-Gerüst kann zum einen die Anpassung der Bindungsorbitale am Bor zu den weiteren Substituenten blockieren, und/oder andererseits verhindern die drei borgebundenen Kohlenstoffatome und das Ringsystem den engen Zutritt des Silizium-Atoms an das Bor, und die Überlappung der Orbitale in der B-Si-Bindung wird schwächer. Die Summe der Kopplungsbeträge ist mit 176 Hz vergleichbar mit der im Trimethylsilyl-trimethylborat, 23, von 170 Hz. Nach KUIVILA[135] läßt dies auf eine unterschiedliche Verteilung der s- und p-Anteile in den bindenden Orbitalen des Zentralatoms schließen, während die effektive Ladung in beiden Ionen konstant bleibt. Eine Bestätigung dafür gibt ein Vergleich der $\delta_{^{11}B}$-Werte, die weit weniger differieren.

Der krasse Unterschied der B-Si-Kopplungen in den beiden Trihydridosilylboraten 58 und 59 findet eine Parallele in den beiden isoelektronischen Alkylsilanen, wie die vergleichende Aufstellung zeigt:

	H_3C^a-$SiMe_3$ [Hz]	H_3C^a-$Si(SiMe_3)_3$ [Hz]
$^1J[^{29}Si, ^{13}C]$	-51	-38
$^1J[^{13}C^a, ^1H]$	118	123,5
	H_3B-$SiMe_3^-$ [Hz]	H_3B-$Si(SiMe_3)_3^-$ [Hz]
$^1J[^{29}Si, ^{11}B]$	-74	-53
$^1J[^{11}B, ^1H]$	77	82

Das Verhältnis der reduzierten Kopplungskonstanten $\frac{^1K[^{29}Si, ^{11}B]}{^1K[^{13}C, ^{11}B]}$ sollten nach der Überlegung von WEIGERT und ROBERTS unter der Annahme, daß der Faktor $P^2_{s_A s_B}/\Delta E$ in isostrukturellen Verbindungen näherungsweise gleich groß ist, dem Quotienten $|\Psi_{Si_S}(0)|^2/|\Psi_{C_S}(0)|^2$ entsprechen (siehe (7.8) und (7.10)[130]).

$\frac{^1K[^{29}Si, ^{11}B]}{^1K[^{13}C, ^{11}B]} = 1{,}6$ für die beiden isostrukturellen Verbindungen $[(Me_3Si)_3BMe]Li$ und $[^tBut_3BMe]Li$ und entstpricht so nahezu dem erwarteten Verhältnis $|\Psi_{Si_S}(0)|^2/|\Psi_{C_S}(0)|^2 \approx 1{,}7$ [132,139].

In den Abb. 7.17a und b werden die reduzierten Kopplungskonstanten isoelektronischer bzw. isostruktureller Methyl- und Trimethylsilyl-substituierter Borate, Methane und Silane untereinander korreliert. Der Wert des Quotienten, den die Beträge der Steigungen der beiden Ausgleichsgeraden in Abb. 7.17a ergeben

$$\frac{^1K[^{29}Si, ^{29}Si] / {}^1K[^{29}Si, ^{11}B]}{^1K[^{29}Si, ^{13}C] / {}^1K[^{29}Si, ^{11}B]} = 1{,}6$$

stimmt ebenfalls mit dem Verhältnis der Valenz-s-Elektronendichten recht gut überein+. Beachtenswerterweise verlaufen die Ausgleichsgeraden nicht durch den Nullpunkt des Koordinatensystems. Zwar gilt die Näherung (7.10) für kleine Werte von $\beta_{A,B}$ nicht mehr; aber auch in Gleichung (7.8) ist keine additive Konstante enthalten. Experimentelle Hinweise belegen jedoch, daß die Vorzeichenumkehr der Kopplungskonstanten zwischen verschiedenen Kernen durchaus unterschiedlich sein kann. So werden Kohlenstoff-Element-Kopplungen im Vergleich mit Bor-Element-Kopplungen rascher negativ, wie die Gegenüberstellung von $^1K[^{31}P, ^{11}B]$ und $^1K[^{31}P, ^{13}C]$ zeigt. Dieser Trend steht mit den Voraussagen von JAMESON und GUTOWSKY[104] in Einklang. Der kleine y-Achsenabschnitt der Ausgleichsgeraden für

+ Sie entspricht der Steigung der Ausgleichsgeraden in Abb. 7.17b .

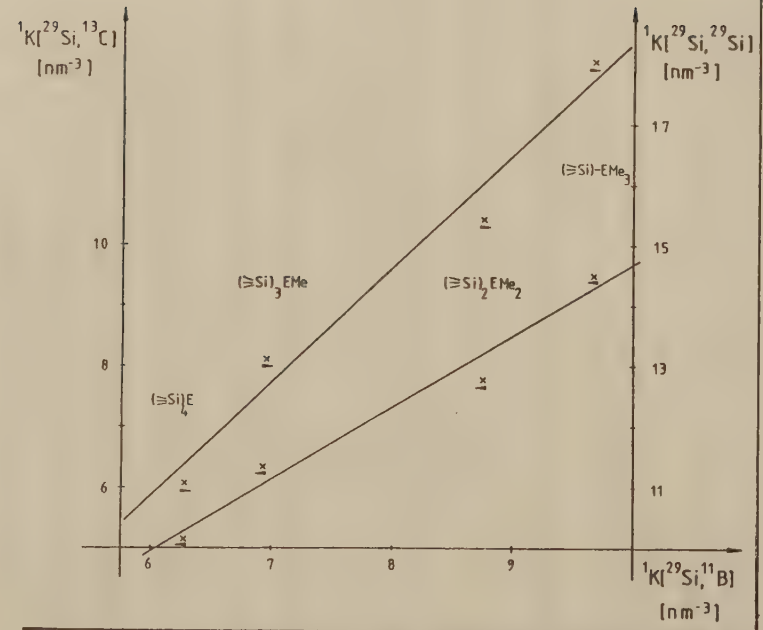


Abb. 7.17a: Korrelation der reduzierten Kopplungskonstanten der Si-C- bzw. Si-Si- mit der Si-B-Kopplung in isostrukturellen Methylsilyl-element-Verbindungen

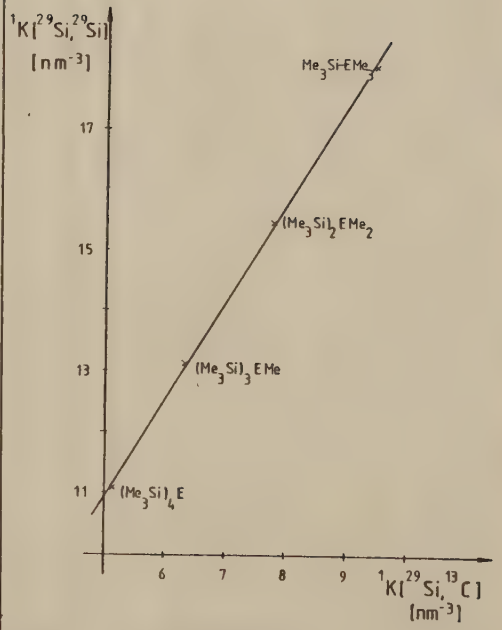


Abb. 7.17b: Korrelation der reduzierten Kopplungskonstanten Methylsilyl-substituierter Methane und Silane

Werte-Tabelle zu den Diagrammen der Abb. 7.17a und b

Verbindungstyp	E = B		E = C		E = Si	
	$[^{29}Si,^{11}B]$		$[^{29}Si,^{13}C]$		$[^{29}Si,^{29}Si]$	
	^1J[Hz]	^1K[nm^{-3}]	^1J[Hz]	^1K[nm^{-3}]	^1J[Hz]	^1K[nm^{-3}]
$(Me_3Si)_4E$	- 48	6,27	- 30,9	5,15	52,5[a]	11,08[a]
$(Me_3Si)_3EMe$	- 53	6,92	- 38	6,33	62,2	13,12
$(Me_3Si)_2EMe_2$	- 67	8,75	- 46,7[b]	7,78[b]	73,2[a]	15,44[a]
$Me_3Si\text{-}EMe_3$	- 74	9,67	- 57	9,5	85,5[a]	18,04[a]

a) Lit.: 134); b) berechnet über paarweise additive Parameter;

Tabelle 7.5

Kopplungen der Tetramethylelement-Verbindungen und der isoelektronischen Trihydridoborate.

$H_3C\text{-}E(C^*H_3)_3$	$^1J[E,^{13}C^*]$ Hz	$^1J[E,^{11}B]$ Hz	$^1J[E,^{13}C^*]$ Hz	$^1J[^{13}C,^1H]$ Hz
C[a]	36,9	---	36,9	125
Si[b]	- 51	---	- 51	118
Sn[b]	-330	---	-330	127,7
$H_3B\text{-}E(C^*H_3)_3$				
C	---	48,2	---	---
Si	---	- 74	- 32	117,5
Sn	---	-545	-110	---

a) Lit.: 84); b) Lit.: 86);

$\frac{^1K[^{29}Si,^{29}Si]}{^1K[^{29}Si,^{11}B]}$ deutet ein ähnlicheres Verhalten bei diesen Kernen an. Weitere Faktoren, die zu einer nicht durch den Nullpunkt führenden Ausgleichsgeraden führen, nennen HARRIS und KIMBER[131]:

- Wechselnder s-Charakter in den bindenden Orbitalen der Liganden;
- Unterschiedliche effektive Ladungen am Zentralatom.

Damit aber werden Aussagen über die eigentliche Hybridisierung am Zentralatom fragwürdig[107a].

In der Reihe der $[R_3E^{IV}-BH_3]Li$-Verbindungen geben die Quotienten der reduzierten Kopplungskonstanten $\frac{^1K[E(A),^{11}B]}{^1K[E(B),^{11}B]}$ analog zu dem bereits oben erwähnten Beispiel die Verhältnisse der s-Elektronendichte der Atome[132,139] wieder:

$$\frac{^1K[^{29}Si,^{11}B]}{^1K[^{13}C,^{11}B]} = 1{,}94 \qquad \frac{|\Psi Si_S(0)|^2}{|\Psi C_S(0)|^2} \approx 1{,}7$$

$$\frac{^1K[^{119}Sn,^{11}B]}{^1K[^{13}C,^{11}B]} = 7{,}63 \qquad \frac{|\Psi Sn_S(0)|^2}{|\Psi C_S(0)|^2} \approx 5{,}7$$

$$\frac{^1K[^{119}Sn,^{11}B]}{^1K[^{29}Si,^{11}B]} = 3{,}92 \qquad \frac{|\Psi Sn_S(0)|^2}{|\Psi Si_S(0)|^2} \approx 3{,}8$$

Im Vergleich mit den isoelektronischen EMe_4-Verbindungen nimmt der Betrag der E-C-Kopplung in den Boraten erheblich ab. Durch die negative Ladung zeigt der BH_3-Substituent einen stärker elektropositiven Charakter. Damit verbunden steigt die Polarität in den E-C-Bindungen und nach der BENT'schen Regel muß der Kopplungsbetrag $|^1J[E,^{13}C]|$ kleiner werden. Darüber hinaus kann damit zugleich die ausnehmend große B-C-Kopplung im Lithium-tert.-butyltrihydridoborat, 69, erklärt werden. Die Werte sind in Tabelle 7.5

zusammengefaßt.

Sehr unterschiedlich sind die Verhältnisse bei einem Vergleich der Si-C-Kopplungen in Lithium-trimethylsilyl-trihydridoborat, 58, und Lithium-trimethylsilyl-trimethylborat, 23. Einer Kopplung $^{1}J[^{29}Si,^{13}C]$ von -32 Hz bei 58 steht ein Wert von -57 Hz bei 23 gegenüber. Die Si-C-Kopplungen in den Trimethylsilylgruppen der anderen Alkylsilylborate liegen nahezu konstant zwischen -40 und -42 Hz und bleiben somit um etwa 20 % kleiner als in Tetraalkylsilanen (-50 bis -52 Hz)[133].

Die C-Si-Kopplung in der Tris(trimethylsilyl)silyl-Gruppe beträgt in 52 -40 Hz und ist somit kleiner als im Tetrakis(trimethylsilyl)silan (-44,7 Hz)[134].

7.3.2.2. Kopplungen über mehrere Bindungen

Die Quadrupolrelaxation nimmt aufgrund der erhöhten Symmetrie der Elektronenverteilung um den Kern bei tetrakoordinierten Bor-Atomen stark ab. Damit verbunden treten eine Reihe von Kopplungen auf, die bei Boranen nicht beobachtet werden können. Ein sehr drastisches Beispiel wird in Abb. 7.18 gezeigt. Das ^{11}B-NMR-Signal von Lithium-tert.-butyl-trimethylborat, 85, hat eine außerordentlich kleine Halbwertsbreite. Damit wird es möglich, im ^{11}B-NMR-Spektrum die ^{2}J und $^{3}J[^{11}B,^{1}H]$ Kopplungen aufzulösen. Von den 100 theoretischen Linien werden nahezu 50 Linien sichtbar. Die $^{2}J[^{11}B,^{1}H]$-Werte liegen konstant bei etwa ±3,8 Hz. Über drei Bindungen wird eine Kopplung zwischen ±2 und ± 3 Hz gemessen. Auch in Trimethylsilylboraten wird eine $^{3}J[^{11}B,^{1}H]$-Kopplung beobachtet. Sie ist etwas kleiner und liegt bei maximal ±1 Hz.

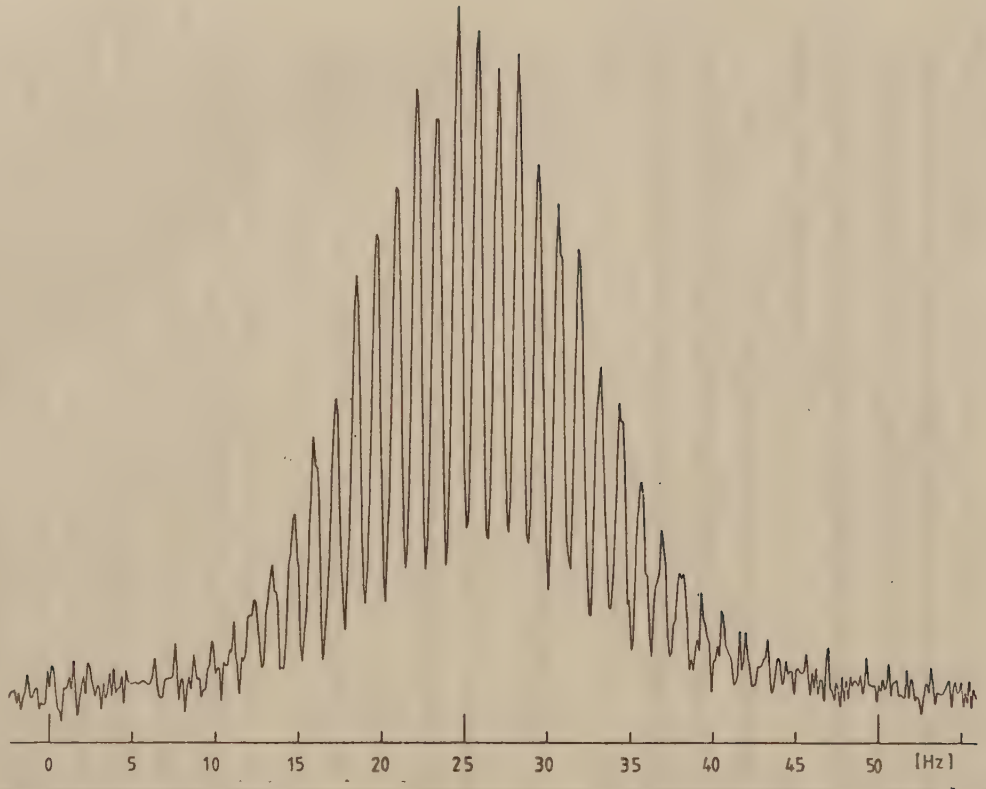


Abb. 7.18: Protonengekoppeltes ^{11}B-NMR-Spektrum von Lithium-tert.-butyltrimethylborat in Pentan/THF (32 K-Spektrum)

Tabelle 7.6

B-H-Kopplungen über zwei und drei Bindungen in Lithium-alkyl- und -alkylsilylboraten

Verbindung	$^2J[^{11}B,^1H]$ [Hz]	$^3J[^{11}B,^1H]$ [Hz]
$^tBut_3BMe^-$	±3,8	±2,0 ± 0,5
$^tBut_2BMe_2^-$	±3,9	±2,0 ± 0,25
$^tBut\text{-}BMe_3^-$	±3,8	±2,8 ± 0,1
$^tBut_3BH^-$	--	±2,0 ± 0,5
$(Me_3Si)_3BMe^-$	--	±0,25
$(Me_3Si)_4B^-$	--	±1,0 ± 0,2

Bei drei Silylboraten wurde die Kopplung zwischen Kohlenstoff und Bor über zwei Bindungen und Silizium als Zwischenatom bestimmt:

Tabelle 7.7

	$^2J[^{13}C,Si,^{11}B]$ [Hz]
$Li[Et_3B\text{-}SiMe_3]$	±1,5 ± 0,5
$Li[H_3B\text{-}SiMe_3]$	±3,9 ± 0,5
$Li[B(SiMe_3)_4]$	±3,0 ± 0,5

Tabelle 7.8a

Substituentenkonstanten und chemische Verschiebungen der $[H_3B\text{-}E^{IV}R_3]Li$ - Verbindungen

Nr.	Verbindung	EN_E	σ^*_E [c]	$\sum\sigma^*_E$ [c]	δ_{11_B} [ppm]	δ_{13_C} [ppm]	δ_{1_H} [ppm]
64	$H_3B\text{-}H^-$	2,1[a]	0,49	1,96	- 41,4	--	--
65	$H_3B\text{-}Me^-$	2,6[a]	0,00	1,47	-31,4	--	--
66	$H_3B\text{-}CH_2SiMe_3^-$				-31,7	--	--
67	$H_3B\text{-}^nBut^-$	2,6[a]	-0,13	1,34	-29,0	--	--
68	$H_3B\text{-}^sBut^-$	2,6[a]	-0,21	1,26	-25,4	--	--
69	$H_3B\text{-}^tBut^-$	2,55[b]	-0,32	1,17	-21,2	--	--
58	$H_3B\text{-}SiMe_3^-$	1,9[a]			-41,4	+ 3,83	-0,44 (B-H) +0,42 (C-H)
59	$H_3B\text{-}Si(SiMe_3)_3^-$				-45,9	+ 2,66	-0,42 (B-H) +0,44 (C-H)
60	$H_3B\text{-}GeMe_3^-$	2,01[a]			-39,8	--	-0,45 (B-H) +0,11 (C-H)
61	$H_3B\text{-}SnMe_3^-$	1,96[a]			-43,7	--	-0,64 (B-H) -0,44 (C-H)
62	$H_3B\text{-}SnEt_3^-$				-46,8	--	--
63	$H_3B\text{-}Sn(SnMe_3)_3^-$				-43,5	--	--

a) Lit.: 79); b) Lit.: 80); c) Lit.: 82);

Tabelle 7.8b

Substituentenelektronegativität und chemische Verschiebungen der $H_3B\text{-}E^{V,VI}R_n$ - Addukte

Nr.	Verbindung	EN_E	δ_{11_B} [ppm]	δ_{1_H} [ppm]
70	$H_3B\text{-}NMe_3$ [c]	3,1[b]	- 8,1	1,73 (B-H) 2,6 (C-H)
71	$H_3B\text{-}PMe_3$ [d]	2,19[a]	- 35,9	1,16 (B-H)
72	$H_3B\text{-}AsMe_3$ [e]	2,18[a]	- 32,2	---
73	$H_3B\text{-}OMe_2$ [f]	3,55[b]	+ 2,5	---
74	$H_3B\text{-}SMe_2$ [g]	2,6[b]	- 19,9	1,26 (B-H) 2,06 (C-H)
75	$H_3B\text{-}SbMe_3$ [h]	2,05[a]	- 37,9	---
76	$H_3B\text{-}SeMe_2$ [i]	2,55[a]	- 23,8	---

a) Lit.: 79); b) Lit.: 80); c) Lit.: 74); d) Lit.: 75);
e) Lit.: 76); f) Lit.: 77); g) Lit.: 78);
h) extrapolierter Wert (siehe Text). Das Stibanaddukt konnte bisher nicht nachgewiesen werden.
i) extrapolierter Wert (siehe Text).

Tabelle 7.9

^{13}C-chemische Verschiebung monosubstituierter Methane

Nr.	Verbindung	$\delta_{^{13}C}$ [ppm]
64a	H_3C-H[a]	- 2,1
65a	H_3C-Me[a]	5,9
67a	$H_3C-{}^{n}But$[b]	13,5
68a	$H_3C-{}^{s}But$[b]	21,9
69a	$H_3C-{}^{t}But$[b]	31,6
58a	$H_3C-SiMe_3$[c]	0,0
60a	$H_3C-GeMe_3$[c]	- 0,6
61a	$H_3C-SnMe_3$[c]	- 9,3
70a	$H_3C-NMe_3^+$[d]	55,1
71a	$H_3C-PMe_3^+$[e]	11,3
74a	$H_3C-SMe_2^+$[f]	27,5

a) Lit.: 84); b) Lit.: 85); c) Lit.: 86); d) Lit.: 87);
e) Lit.: 88); f) Lit.: 89);

Tabelle 7.10

^{11}B-chemische Verschiebungen von Lithium-alkylboraten und ^{13}C-chemische Verschiebungen isoelektronischer Alkane[+]

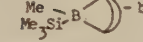
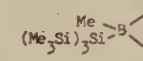
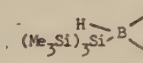
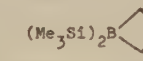
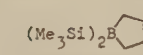
Nr.	Verbindung	$\Sigma\sigma_R^*$	$\delta_{^{11}B}$ [ppm]	Nr.	Verbindung	$\delta_{^{13}C}$ [ppm]
77	$H_2BMe_2^-$	0,98	- 23,6	77a	H_2CMe_2[a]	16,1
78	$H\text{-}BMe_3^-$	0,49	- 21,0	78a	$HCMe_3$[a]	25,2
79	BMe_4^-	0,00	- 20,7	79a	CMe_4[a]	27,9
80	$H_2B^nBut_2^-$	0,72	- 19,2	80a	$H_2C^nBut_2$[c]	29,6
81	$H_2B^sBut_2^-$	0,56	- 11,9	81a	$H_2C^sBut_2$[c]	44,5
82	$HBEt_3^-$[d]	0,19	- 12,1	82a	$HCEt_3$[c]	42,4
83	BEt_4^-[b]	-0,40	- 17,5	83a	CEt_4[c]	37,1
84	$H_2B^tBut_2^-$	0,38	- 6,34	84a	$H_2C^tBut_2$[c]	56,5
85	$Me_3B^tBut^-$	-0,30	- 17,5	85a	Me_3C^tBut[c]	35,0
86	$Me_3B^nBut^-$	-0,13	- 20,3	86a	Me_3C^nBut[c]	30,1
34	$H_2\text{-}9\text{-}BBN^-$		- 17,3	34a	$H_2C(C_8H_{14})$	35,2
102	$HB^nBut_3^-$	0,1	- 14,4			
103	$B^nBut_4^-$	-0,52	- 17,5			
104	$HB^sBut_3^-$	-0,14	- 6,7			
105	$HB^tBut_3^-$	-0,41	- 2,3			
106	$Me_2B^tBut_2^-$	-0,60	- 14,1	106a	$Me_2C^tBut_2$[g]	40,16
107	$MeB^tBut_3^-$	-0,90	- 10,4	107a	MeC^tBut_3[g]	46,6
108	$B^nPro_4^-$[b]	-0,46	- 17,5			
109	$^sBut^nButBH_2^-$	0,64	- 15,8			
110	$^tBut^iButBH_2^-$	0,56	- 13,4			
111	$HB^iBut_3^-$[d]	0,12	- 17,3			
112	$HB(C_5H_9)_3^-$[d]	-0,11	- 9,3			
113	$HB(C_6H_{11})_3^-$[d]	0,04	- 5,7			

[+]Werte für Trihydridoborate und BH_3-Addukte sowie für die isoelektronischen Methanderivate siehe Tabelle 7.8 a und b.

a) Lit.: 84); b) Lit.: 42); c) Lit.: 85); d) Lit.: 90); e) Lit.: 91); f) Lit.: 82); g) extrapolierter Wert über Gleichung (7.13).

Tabelle 7.11

Chemische Verschiebungen der Lithium-Silylborate

Nr.	Verbindung	δ_{11_B} [ppm]	δ_{13_C} [ppm]	δ_{1_H} [ppm]
58	$H_3B\text{-}SiMe_3^-$	- 41,4	3,83	- 0,44 (B-H) 0,42 (C-H)
59	$H_3B\text{-}Si(SiMe_3)_3^-$ [a]	- 45,9	2,66	- 0,42 (B-H) 0,44 (C-H)
23	$Me_3B\text{-}SiMe_3^-$	- 28,5	18,72 (B-C) 7,74 (Si-C)	- 0,48 (B-CH) 0,19 (Si-CH)
32	$Et_3B\text{-}SiMe_3^-$	- 23,7	14,87 (B-C) 11,71 (C-C) 1,5 (Si-C)	- 0,2 (B-CH) 0,85 (C-CH) 0,15 (Si-CH)
33	 [b]	- 23,0	34,42 b' 30,11 b 25,72 a' 25,43 a 27,02 c 0,53 d 4,88 e	2,0 9-BBN 0,3 " 0,03 (Si-CH) - 0,43 (B-CH)
51	$Me_3B\text{-}Si(SiMe_3)_3^-$	- 17,9	---	0,3 (B-CH) 0,55 (Si-CH)
50		- 8,9	---	0,25 (B-CH) 0,55 (Si-CH)
52	 [b]	- 16,4	37,66 b 34,66 b' 26,9 a≈a' ≈25 c 4,34 d	2,0 9-BBN 0,48 (Si-CH)
87	$H_2B(SiMe_3)_2^-$	- 44,24	---	---
22	$Me_2B(SiMe_3)_2^-$	- 36,9	3,39 (B-C) - 0,5 (Si-C)	- 0,42 (B-CH) 0,09 (Si-CH)
24	 [b]	- 25,3	25,4 a 34,5 b 24,5 c 3,03 d	1,9 9-BBN 0,07 (Si-CH)
25		- 31,2	---	0,0 (Si-CH)
21	$(Me_3Si)_3BMe^-$	- 45,4	4,97 (B-C) 2,20 (Si-C)	- 0,37 (B-CH) 08 (Si-CH)
20	$(Me_3Si)_4B^-$	- 53,4	4,93 (Si-C)	0,09 (Si-CH)

a) $\delta_{29_{Si}}$ = - 9,7 ppm (Si-CH_3);

b) Zuordnung der δ_{13_C}-Daten:

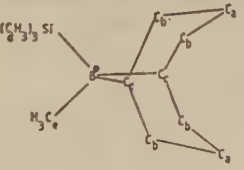


Tabelle 7.12

Wertetabelle für Diagramm in Abb. 7.7 - Vergleich der ^{11}B- und ^{13}C-chemischen Verschiebung verschiedener isoelektronischer Borate und Methanderivate

Nr.	Verbindung	$\delta_{^{11}B}$ [ppm]	Nr.	Verbindung	$\delta_{^{13}C}$ [ppm]
20	$B(SiMe_3)_4^-$	- 53,4	20a	$C(SiMe_3)_4$ [a]	- 1,9
21	$MeB(SiMe_3)_3^-$	- 45,4	21a	$MeC(SiMe_3)_3$ [a]	5,2
22	$Me_2B(SiMe_3)_2^-$	- 36,9	22a	$Me_2C(SiMe_3)_2$ [b]	9,85
23	$Me_3B(SiMe_3)^-$	- 28,5	23a	$Me_3C(SiMe_3)$ [a]	16,1
64	BH_4^-	- 41,4	64a	CH_4 [d]	- 2,1
79	BMe_4^- [e]	- 20,7	79a	CMe_4 [d]	27,9
58	$H_3B(SiMe_3)^-$	- 41,4	58a	$H_3C(SiMe_3)$ [c]	0,0
87	$H_2B(SiMe_3)_2^-$ [b]	- 44,4	87a	$H_2C(SiMe_3)_2$ [a]	4,3
88	$HB(SiMe_3)_3^-$	- 48,66	88a	$HC(SiMe_3)_3$ [a]	4,0
78	$HBMe_3^-$	- 21,0	78a	$HCMe_3$ [d]	25,2
77	$H_2BMe_2^-$	- 23,6	77a	H_2CMe_2 [d]	16,1
65	H_3BMe^-	- 31,4	65a	H_3CMe [d]	5,9
89	$H_3B(OR)^-$ [f]	- 15,3	90a	$H_3C(OMe)$ [d]	59,4
91	$H_2B(OR)_2^-$ [f]	0,4	92a	$H_2C(OMe)_2$ [d]	94,2
93	$HB(OR)_3^-$ [f]	6,6	94a	$HC(OEt)_3$ [d]	127,2
95	$B(OR)_4^-$ [f]	2,3	96a	$C(OEt)_4$ [d]	139,2
97	BBr_4^- [g]	- 24,1	97a	CBr_4 [d]	- 28,5
98	$ClBBr_3^-$ [g]	- 12,6	98a	$ClCBr_3$ [d]	5,1
99	$Cl_2BBr_2^-$ [g]	- 3,8	99a	Cl_2CBr_2 [d]	35,0
100	Cl_3BBr^- [g]	2,9	100a	Cl_3CBr [d]	67,8
101	Cl_4B^- [g]	6,5	101a	Cl_4C [d]	96,7

a) Lit.: 93); b) berechnet über trigonal additive Parameter; c) Lit.: 86); d) Lit.: 84); e) Lit.: 42); f) R = Fenchyl; g) Lit.: 94).

Tabelle 7.13

B-H-Kopplungen von Trihydridoboraten und BH_3-Addukten, C-H-Kopplungen der isoelektronischen Methanderivate und gemittelte Wellenzahlen der B-H-Valenzschwingungen

Nr.	Verbindung	$^1J[^{11}B,^1H]$ [Hz]	$\nu^{av}(BH)$ [cm^{-1}]	Nr.	Verbindung	$^1J[^{13}C,^1H]$ [Hz]
73	$H_3B\text{-}OMe_2$ [a]	106	2365			
74	$H_3B\text{-}SMe_2$ [a]	104	2385	74a	$H_3C\text{-}SMe_2^+$ [c]	146
114	$H_3B\text{-}THF$ [a]	103	2360			
115	$H_3B\text{-}PH_2Me$ [a]	100	2340			
116	$H_3B\text{-}NEt_3$ [a]	97	2340			
70	$H_3B\text{-}NMe_3$ [a]	97	2337	70a	$H_3C\text{-}NMe_3^+$ [c]	145
117	$H_3B\text{-}SH^-$ [a]	97	2323	117a	$H_3C\text{-}SH$ [c]	138
118	$H_3B\text{-}(NC_5H_5)$ [a]	96	2339	118a	$H_3C\text{-}(NC_5H_5)^+$ [c]	145
71	$H_3B\text{-}PMe_3$ [a]	95	2323	71a	$H_3C\text{-}PMe_3^+$ [c]	134
119	$H_3B\text{-}PH_2(BH_3)_2$ [a]	91	2312			
120	$H_3B\text{-}NH_3$ [a]	91	2306			
121	$H_3B\text{-}CN^-$ [a]	90	2293	121a	$H_3C\text{-}CN$ [c]	136
122	$H_3B\text{-}NO^-$ [a]	81	2268			
123	$H_3B\text{-}CO_2^{2-}$ [a]	81	2251	123a	$H_3C\text{-}CO_2^-$ [c]	127
72	$H_3B\text{-}AsMe_3$ [b]	100	2374			
64	$H_3B\text{-}H^-$	81,4	2245	64a	$H_3C\text{-}H$ [c]	125
61	$H_3B\text{-}SnMe_3^-$	90	2279	61a	$H_3C\text{-}SnMe_3$ [d]	127,7
60	$H_3B\text{-}GeMe_3^-$	80	2255	60a	$H_3C\text{-}GeMe_3$ [d]	124,4
59	$H_3B\text{-}Si(SiMe_3)_3^-$	82	2255	59a	$H_3C\text{-}Si(SiMe_3)_3$ [e]	123,5
58	$H_3B\text{-}SiMe_3^-$	77	2250	58a	$H_3C\text{-}SiMe_3$ [d]	118,2
124	$H_3B\text{-}CO$ [c]	105		124a	$H_3C\text{-}CO^+$ [c]	147
125	$H_3B\text{-}PH_2^-$ [c]	88		125a	$H_3C\text{-}PH_2$ [c]	128
65	$H_3B\text{-}Me^-$	70,3		65a	$H_3C\text{-}Me$ [f]	126
126	$H_3B\text{-}NMe_2^-$ [g]	87		126a	$H_3C\text{-}NMe_2$ [f]	132
127	$B_{11}H_{11}CH^{-}$ [h]	140		128a	$1.7.C_2B_{10}H_{12}$ [h]	184
129	$B_{11}H_{12}^{2-}$ [h]	130		127a	$B_{11}H_{11}CH^-$ [h]	163
69	$H_3B\text{-}^tBut^-$	77,7		69a	$H_3C\text{-}^tBut$ [f]	124,2

a) Lit.: 95); b) Lit.: 76); c) Lit.: 96); d) Lit.: 86); e) eigene Messung; f) Lit.: 84); g) Lit.: 83); h) Lit.: 97).

Tabelle 7.14

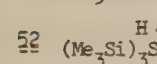
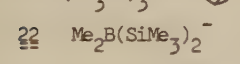
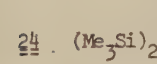
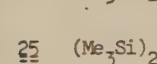
B-H-Kopplung von Lithium-Alkylhydridoboraten, Si-H-Kopplung isostruktureller Silanwasserstoffe und Summe der Substituenten-Taftkonstanten in den Alkylhydridoboraten

Nr.	Verbindung	$^1J[^{11}B,^1H]$ [Hz]	$\Sigma\sigma^{*e}$	Nr.	Verbindung	$^1J[^{29}Si,^1H]$ [Hz]
64	H_4B^-	81,4	1,96	64b	H_4Si[a]	- 202,5
65	$H_3B\text{-}Me^-$	70,3	1,47	65b	H_3SiMe[a]	- 184
77	$H_2BMe_2^-$	66,6	0,98	77b	H_2SiMe_2[a]	- 188,6
78	$HBMe_3^-$	66,6	0,49	78b	$HSiMe_3$[a]	- 184
69	$H_3B^tBut^-$	77,7	1,17	69b	H_3Si^tBut[a]	- 190,2
84	$H_2B^tBut_2^-$	70,3	0,38	84b	$H_2Si^tBut_2$[a]	- 182,1
105	$HB^tBut_3^-$	83	-0,41			
82	$HBEt_3^-$[c]	61	0,19	82b	$HSiEt_3$[a]	- 179,2
126	H_3BNMe_2[d]	87		126b	H_3SiNMe_2[b]	- 205,7
67	$H_3B^nBut^-$	74	1,34			
80	$H_2B^nBut_2^-$	70	0,72			
102	$HB^nBut_3^-$	75	0,10			
68	$H_3B^sBut^-$	77	1,36			
81	$H_2B^sBut_2^-$	73,6	0,56			
104	$HB^sBut_3^-$	73	-0,14			
113	$HB(C_6H_{11})_3^-$[c]	57	0,04			
111	$HB^iBut_3^-$[c]	80	0,12			
112	$HB(C_5H_9)_3^-$[c]	62	-0,11			
109	$H_2B^sBut^nBut^-$	69	0,64			
110	$H_2B^tBut^iBut^-$	66,6	0,56			

a) Lit.: 98); b) Lit.: 99); c) Lit.: 90); d) Lit.: 83); e) Lit.: 82);

Tabelle 7.15

Kopplungskonstanten der Lithium - silyl- und stannyl-borate

Nr.	Verbindung	$[^{29}Si,^{11}B]$ ^1J [Hz]	^1K [nm^{-3}]	$[^{13}C,^{11}B]$ ^1J [Hz]	^1K [nm^{-3}]	$[^{29}Si,^{13}C]$ ^1J [Hz]	^1K [nm^{-3}]	andere
58	$H_3B\text{-}SiMe_3^-$	- 74	9,67			- 32	5,33	$^1J[^{13}C,^1H]$ = 117,5 Hz $^2J[^{29}SiCH]$ < 5 Hz $^2J[^{29}SiBH]$ = 8,5 Hz $^2J[^{13}CSi^{11}B]$ = 3,9 Hz
59	$H_3B\text{-}Si(SiMe_3)_3^-$	- 52,5	6,86					
23	$Me_3SiBMe_3^-$	- 74	9,67	32	3,3	- 40	6,67	
32	$Et_3Si\text{-}BMe_3^-$	- 74	9,67	35	3,61			$^2J[^{13}C,^{11}B]$ = 1,5 Hz
33		- 59	7,71	41,4 34	4,27 (c)[a] 3,51 (e)[a]			
52						- 40	6,67	
22	$Me_2B(SiMe_3)_2^-$	- 67	8,75	31	3,2			$^1J[^{13}C,^1H]$ = 119 Hz (SiCH)
24		- 65	8,49					$^1J[^{13}C,^1H]$ = 119 Hz (SiCH)
25		- 56	7,32					
21	$(Me_3Si)_3BMe^-$	- 53	6,92	≈2		- 40	6,67	$^1J[^{13}C,^1H]$ = 119 Hz (SiCH) $^3J[^{11}B,^1H]$ = 0,5 Hz
20	$(Me_3Si)_4B^-$	- 48	6,27			- 42	7,0	$^1J[^{13}C,^1H]$ = 116 Hz $^2J[^{13}C,^{11}B]$ = ± 3 Hz $^3J[^{11}B,^1H]$ = ± 1 Hz
		$[^{119}Sn,^{11}B]$				$[^{119}Sn,^{13}C]$		
61	$Me_3Sn\text{-}BH_3^-$	-545	37,94			- 110	9,77	$^2J[^{119}Sn,^1H]$ = 79,6 Hz $^3J[^{119}Sn,^1H]$ = -31,5 Hz
62	$Et_3Sn\text{-}BH_3^-$	-520	36,2					
63	$(Me_3Sn)_3Sn\text{-}BH_3^-$	-550	38,29					

a) Zuordnung siehe Legende für Tabelle 7.11

7.4. Dreifach koordinierte Borverbindungen mit E^{IV}-Substituenten

7.4.1. ^{11}B-chemische Verschiebung

In Silyl- und Stannylboranen sind gegenüber Alkylboranen die Bor-Atome stets stärker entschirmt. Entgegen dem zunächst erwarteteten Trend verschiebt sich die Resonanzlage der ^{11}B-Kerne in der Reihe der Substituenten $-CR_3 < -SiR_3 < -SnR_3$ zu tieferem Feld (siehe Tabelle 7.16).

Der Einfluß der Bor-gebundenen R_3E-Gruppen bleibt bei Monosubstitution und der elektronischen Absättigung der freien Valenz am Bor-Atom über π-Wechselwirkung mit zwei Liganden, die freie Elektronenpaare besitzen - z.B. in $R_3E\text{-}B(NMe_2)_2$ und $R_3E\text{-}B(OMe)_2$ (E = C,Si,Sn) - relativ klein:

$\Delta\delta^{11}B$ $(Me_3Si\text{-}BX_2 - MeBX_2) \approx 2$ bis 3 ppm

$\Delta\delta^{11}B$ $(Me_3Sn\text{-}BX_2 - MeBX_2) \approx 4{,}2$ bis 5,9 ppm[+]

Bei disubstituierten Boranen $(R_3E)_2B\text{-}X$ kommt die unterschiedliche, entschirmende Wirkung der R_3E-Gruppen stärker zum Tragen:

$\Delta\delta^{11}B$ $((Me_3Si)_2BNMe_2 - Me_2BNMe_2) = 14{,}4$ ppm[++]

$\Delta\delta^{11}B$ $((Me_3Sn)_2BNMe_2 - Me_2BNMe_2) = 19{,}9$ ppm

---

+ Ausnahme: Für $Me_3Sn\text{-}B(SMe)(NMe_2)$ liegt die ^{11}B-chemische Verschiebung 14,9 ppm tiefer als für $MeB(SMe)(NMe_2)$.

++ Der Unterschied der $\delta^{11}B$-Werte in den Tris(trimethylsilyl)silylboranen liegt bei 17 ppm für $X = NMe_2$ und steigt auf 29,3 ppm für X = OMe.

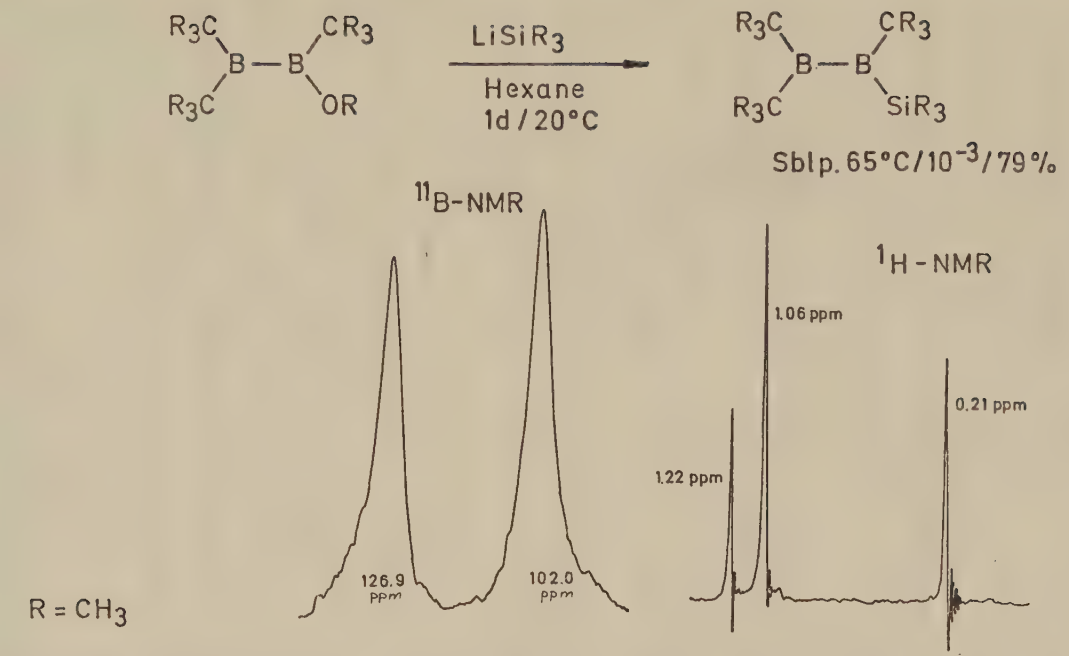


Abb. 7.19: NMR-Spektren des Tris(tert.-butyl)(trimethylsilyl)borans, 26

Tabelle 7.16

$R_3E-B<^{X_1}_{X_2}$	$\delta\,^{11}B$ [ppm]								
	$X_1=X_2$	$X_1=X_2$	$X_1=X_2$	X_1 X_2	X_1 X_2	X_1 X_2	$X_1=X_2$	$X_1=X_2$	$X_1=X_2$
R_3E-	NMe_2	OMe	S⟍⟋S	OMe NMe_2	SMe NMe_2	NMe_2 Cl	Me	^tBut	9-BBN
H_3C-	33,7[a]	31,2[a]	69,6[b]	31,8[c]	43,6[d]	38,5[c]	86[c]	85[e]	88,6
$^tBut-$	36,7[f]	30,2[f]	70,1[g]			40,5[c]		83[h]	86,0
Me_3Si-	36,5	34,5	72,8	33,8[g]	46,9[g]	41,3[g]	-	-	-
$(Me_3Si)_3Si-$	38,8						108,6	107,3	109,8
Me_3Sn-	39,0[i]	-	73,8[g]	37,4[g]	58,5[j]	44,4[g]	-	-	-

$(R_3E)_2B-X$	X	X
R_3E-	NMe_2	OMe
H_3C-	44,0[a]	53,0[a]
$^tBut-$	49,9[f]	51,2[f]
Me_3Si-	58,4	-
$(Me_3Si)_3Si-$	61,0	82,7
Me_3Sn-	63,9[j]	

a) Lit.: 140); b) Lit.: 144); c) Lit.: 42);
d) Lit.: 145); e) Lit.: 146); f) Lit.: 20);
g) Lit.: 8); h) Lit.: 19); i) Lit.: 129);
j) Lit.: 120);

Vergleich der ^{11}B-chemischen Verschiebungen in $(R_3E)_{2-n}BX_{1+n}$-Verbindungen (E = C,Si,Sn)

In den elektronisch unabgesättigten Silyldialkylboranen 47, 48 und 49 wird erwartungsgemäß der Einfluß der ER_3-Gruppen ebenfalls sehr groß: $\Delta\delta^{11}B \approx 23$ ppm.

Zur Erklärung des wachsenden, entschirmenden Einflusses von borgebundenen Substituenten mit zunehmend elektropositivem Charakter sind mehrere Effekte zu prüfen:

i) sterische Wechselwirkungen;

ii) hyperkonjugative Wechselwirkungen;

iii) Änderung der mittleren Anregungsenergie ΔE (siehe (7.5)).

i) Große Substituentengruppen $-ER_3$ am Bor in $(R_3E)_2B\text{-}NR_2$ Verbindungen können eine planare $\diagdown\!\!\diagup B\text{-}N\begin{smallmatrix}R\\R\end{smallmatrix}$ Konformation behindern. Kommt es so zu einer Verdrillung der B-N-Bindung, muß die π-Bindungswechselwirkung zwischen Bor und Stickstoff geschwächt werden. Mit zunehmendem positiven I-Effekt der R_3E-Gruppen wird diese Wechselwirkung zusätzlich labilisiert und die Drehung der Aminogruppe erleichtert. Die experimentellen Befunde zeigen aber, daß dieser Effekt nicht den bestimmenden Einfluß auf die ^{11}B-Resonanz der Borane ausüben kann. So liegt zwar das ^{11}B-NMR-Signal von Bis(tert.-butyl)-(dimethylamino)boran um 5,4 ppm bei tieferem Feld verglichen mit dem ^{11}B-NMR-Signal des Dimethyl(dimethylamino)borans[+], der Sprung der $\delta^{11}B$-Werte zu den Silyl- und Stannylanalogen ist jedoch weit größer, obwohl aufgrund der längeren Si-B- und Sn-B-Bindungen eher eine sterische Entlastung zu erwarten wäre.

[+]Die tiefere Lage der ^{11}B-Resonanz des Bis(tert-butyl)dimethylaminoborans kann auch auf den β-Effekt zurückgeführt werden.

Eine Gegenüberstellung der ^{11}B-chemischen Verschiebungen der Dimethylamino- und Diethylaminoborane in Tabelle 7.17 zeigt zudem, daß die größeren Ethylgruppen am Stickstoff eine leicht abschirmende Wirkung auf den Borkern ausüben (γ-Effekt).

Tabelle 7.17

^{11}B-chemische Verschiebungen von Trimethylsilyl- bzw. Trimethylstannylaminoboranen

$(Me_3E)_2B-X$		$\delta\,^{11}B$[ppm]
E	X	
Si	NMe_2	58,4
Si	NEt_2	56,4[a]
Sn	NMe_2	63,9[b]
Sn	NEt_2	63,0[a]

a) Lit.: 8); b) Lit.: 136);

Die starke B-N-π-Bindung in Bis(trimethylstannyl)(dimethylamino)boran blockiert sogar die Rotation um die B-N-Bindungsachse, denn man beobachtet sowohl eine cis- wie eine trans-Kopplung zwischen den Methylkohlenstoffen der Aminogruppe und den Zinn-Atomen[147]. Schließlich setzt sich der entschirmende Effekt auch bei sterisch weniger anspruchsvollen Verbindungen ($(R_3E)_2BOMe$) und bei Verbindungen ohne elektronische Absättigung am Bor (Silylalkylborane) fort.

ii) Die Größe der Abschirmung (σ) eines Kernes wird im wesentlichen von der nächsten (lokalen) elektronischen Umgebung bestimmt.

Direkt gebundene Atome wirken daher entscheidend auf die Resonanz des beobachteten Kernes ein. Der Einfluß der entfernteren Ligandensphäre bleibt von relativ geringer Bedeutung und beruht in der Regel bei rein σ-gebundenen Gruppen auf induktiven und eventuell sterischen Wechselwirkungen+.

Werden die Bindungsabstände zu den direkt gebundenen Atomen A jedoch sehr klein, so darf man auch einen abschirmenden Einfluß der Elektronen in den Bindungen der Atome A zu weiteren Atomen auf den beobachteten Kern erwarten - Hyperkonjugation -.

Nimmt man eine Wechselwirkung dieser Art in Alkylboranen an, so muß diese in Silyl- und Stannylboranen aufgrund des verlängerten B-E-Bindungsabstandes kleiner werden. Wenn auch B-Si- und B-Sn-Bindungslängen bislang nicht bestimmt wurden, so läßt sich dennoch die ungefähre Größenordnung anhand der C-Si- und C-Sn-Bindungsabstände abschätzen:

C-C = 154 pm; C-Si = 186 pm; C-Sn = 214 pm[137)]

Die großen Unterschiede in der chemischen Verschiebung der Alkyl-, Silyl- und Stannylborane lassen sich so aber allein aufgrund möglicher hyperkonjugativer Effekte nicht verstehen. Ferner widerspricht der Trend in der Reihe der Trialkylborane einer Wechselwirkung dieser Art, da gerade im sterisch belasteten Tri(tert.-butyl)boran das Bor-Atom am stärksten abgeschirmt wird, obwohl man aufgrund der räumlichen Enge dieser Verbindung eine verlängerte B-C-Bindung erwarten sollte.

+ siehe Abs. 7.3 Korrelation der Taftkonstante mit δ^{11}B-Werten.

iii) In tetrakoordinierten Silyl- und Stannylboraten wird mit steigender Zahl der elektropositiven Substituenten am Bor eine Verschiebung der ^{11}B-Resonanz zu hohem Feld beobachtet. Beim Übergang zu den koordinativ und elektronisch unabgesättigten Boranen kehrt sich der Einfluß der Silylliganden um.
Mit der Variation der Koordinationszahl ist stets eine Änderung der Symmetrie der Ladungsverteilung um einen Atomkern verbunden. P_u in (7.5) stellt nach JAMESON und GUTOWSKY[102] ein Maß für das "Ungleichgewicht" der p-Elektronen dar und steht so in unmittelbarem Zusammenhang mit der Koordinationszahl eines Atoms. Beim Übergang vom vierfachkoordinierten Bor in Boraten zum dreifachkoordinierten Bor in Boranen erhöht sich das Ungleichgewicht der p-Elektronen, der Term P_U wird größer und der Betrag von σ_p nimmt gemäß (7.5) zu. Zugleich ändert sich aber auch ΔE, die mittlere Anregungsenergie der Elektronen. Das p_z-Orbital des dreifachkoordinierten Bor-Atoms kombiniert mit den d-Orbitalen geeigneter Symmetrie von Si bzw. Sn zu energetisch tiefliegenden unbesetzten Molekülorbitalen. Dies ermöglicht eine verstärkte magnetfeldinduzierte Elektronenanregung. Zunehmende Elektropositivität der borgebundenen Atome hebt die Energien der B-E-Bindungsorbitale zusätzlich an, d.h. $|\Delta E|$ wird weiter abgesenkt und σ_p wird nochmals größer. Tritt jedoch zusätzlich das p_z-Orbital am Bor-Atom in π-Wechselwirkung mit den freien Elektronen eines weiteren Bindungspartners, so wird der paramagnetische Einfluß der elektropositiven Substituenten mehr oder weniger abgeschwächt.

In Boraten sind alle Orbitale des Bor-Atoms elektronisch abgesättigt und der Betrag $|\Delta E|$ wird sehr groß, so daß der labilisierende Einfluß elektropositiver Liganden auf die bindenden Molekülorbitale nicht mehr zum Tragen kommt. Die höhere Abschirmung in Silyl- und Stannyl- gegenüber Alkylboraten ist in diesen Fällen eine Folge des kleiner werdenen $\langle r^{-3} \rangle$ in (7.5).

Die Umkehr des Substituenteneinflusses auf die chemische Verschiebung eines Atomkernes von elektronisch und koordinativ gesättigter zu ungesättigter Umgebung wird generell in der NMR-Spektroskopie aller Kerne beobachtet. An dieser Stelle soll ein aktuelles Beispiel aus der ^{13}C-NMR-Spektroskopie angeführt werden. Während in den Trimethylsilyl-alkylmethanen $(Me_3Si)_{4-n}CMe_n$ (n=0-4) 20a, 21a, 22a, 23a und 79a (Tabelle 7.12) mit zunehmender Zahl elektropositiver Substituenten eine Verschiebung der ^{13}C-Resonanz des zentralen Kohlenstoffatoms zu hohem Feld beobachtet wird, kehrt sich der Einfluß der Trimethylsilylgruppen in ungesättigten Silylalkenen um. In dem von SAKURAI unlängst dargestellten Tetrakis(trimethylsilyl)ethen[138] liegt die ^{13}C-Resonanz der olefinischen Kohlenstoffe mit 195,3 ppm bei deutlich tieferem Feld als im vergleichbaren 1,1-Di(tert.-butyl)ethen ($\delta\,^{13}C\ (C_1) = 165{,}9$ ppm)[136]. Auch hier wird aufgrund des positiven I-Effektes der Silylgruppen die magnetfeldinduzierte Mischung angeregter und nicht angeregter Zustände verstärkt (ΔE wird kleiner) und der Betrag von σ_p nimmt zu+.

+Ein direkter Vergleich zwischen einem dreifachkoordinierten Bor-Atom und einem olefinischen Kohlenstoff ist aufgrund völlig verschiedener Bindungsverhältnisse nicht aussagekräftig. Das Beispiel zeigt aber, daß elektropositive Substituenten entschirmend auf die Resonanz eines Kernes wirken, sofern ΔE klein wird.

7.4.2. ^{14}N und ^{17}O chemische Verschiebung

Die chemische Verschiebung der Kerne mit freiem Elektronenpaar wird durch π-Wechselwirkung mit einem dreifachkoordinierten Bor-Atom signifikant verändert. Starke π-Bindungsanteile führen zu einer Entschirmung der Kerne.
Beim Übergang von $B(NMe_2)_3$ ($\delta\,^{14}N$= - 365 ppm) zum $Me_2B(NMe_2)$ ($\delta\,^{14}N$= -296 ppm) nimmt demnach der paramagnetische Beitrag zu der ^{14}N-chemischen Verschiebung zu. Durch Einführung von Silyl- und Stannyl- aber auch Borylliganden wird aufgrund des erhöhten positiven I-Effektes die Ladungsdichte am Bor-Atom gegenüber Alykl-substituierten Boranen erhöht. Damit verbunden muß die π-Bindung zwischen Bor und Stickstoff bzw. Sauerstoff schwächer werden. Dennoch beobachtet man auch in der Resonanz dieser Kerne eine zunehmende Entschirmung (siehe Tabelle 7.18).
Daten von Alkoxysilylboranen fehlen. Die ^{17}O-NMR-Messung des stabilen $[(Me_3Si)_3Si]_2B$-OMe blieb bisher erfolglos. Wie sich aber bei den vergleichbaren Amino- und Alkoxysilyldiboranen zeigt, läuft der Trend in der ^{17}O-Resonanz der borgebundenen Sauerstoffe zu den ^{14}N-Resonanzen in Aminoboranen parallel.
Da die Entschirmung dieser Kerne nicht mit der geschwächten π-Bindungswechselwirkung in Boryl-, Silyl- und Stannylboranen vereinbar ist, muß auch hier ΔE als die bestimmende Größe für den erhöhten paramagnetischen Effekt angenommen werden[147].
Die gute Abschirmung des Stickstoffkerns in 54 könnte auf einen

zusätzlichen sterischen Einfluß hindeuten, der letztlich auf einer Verlängerung der B-N-Bindung aufgrund peripherer Behinderung der Trimethylsilylgruppen und der Methylaminogruppen beruht.

Tabelle 7.18

^{11}B-, ^{14}N- und ^{17}O-NMR-Daten ausgewählter Organoborane

Nr.	Verbindung	$\delta_{^{11}B}$ [ppm]	$\delta_{^{14}N}$ [ppm]
136	$Me_2B\text{-}NMe_2$	44,6[a]	-296[b]
134	$^tBut_2B\text{-}NMe_2$	50,0[c]	-297[c]
36	$(Me_3Si)_2B\text{-}NMe_2$	57,6	-240[d]
39		59,5	-260[e]
54	$[(Me_3Si)_3Si]_2B\text{-}NMe_2$	61,0	-285
135	$(Me_3Sn)_2B\text{-}NMe_2$	63,9	-220[e]

Nr.	Verbindung	$\delta_{^{11}B}$ [ppm]	$\delta_{^{17}O}$ ppm
10	$Me_2B\text{-}OMe$	53,1[f]	95[h]
19		63,7[g]	134[h]
18		64,7[g]	123[h]

a) Lit.: 140); b) Lit.: 141); c) Lit.: 20); d) Lit.: 8); e) Lit.: 136); f) Lit.: 42); g) Lit.: 142); h) Lit.: 143).

7.4.3. ^{13}C-chemische Verschiebung

Die $\delta^{13}C$-Werte der Trimethylsilyl- und Trimethylstannyl-Gruppen zeigen eine leicht verbesserte Abschirmung der Methylkohlenstoffe beim Übergang vom mono- zum disubstituierten $(R_3E)_n\text{-}B\,(NMe_2)_{3-n}$ (n = 1,2) an, wie die Daten in Tabelle 7.19 belegen.

Tabelle 7.19

^{13}C-chemische Verschiebung der Trimethylelementkohlenstoffatome in Amino- und Methoxysilyl- bzw. -stannylboranen.

Nr.	Verbindung	$\delta_{^{13}C}$[ppm] für $(H_3C^+)_3E$-
35	$Me_3Si\text{-}B(NMe_2)_2$	2,27
36	$(Me_3Si)_2B\text{-}NMe_2$	1,33
139	$Me_3Sn\text{-}B(NMe_2)_2$	-8,5[a]
135	$(Me_3Sn)_2B\text{-}NMe_2$	-9,6[a]
53	$(Me_3Si)_3Si\text{-}B(NMe_2)_2$	4,11
54	$[(Me_3Si)_3Si]_2B\text{-}NMe_2$	4,82
55	$[(Me_3Si)_3Si]_2B\text{-}OMe$	4,12

a) Lit.: 147);

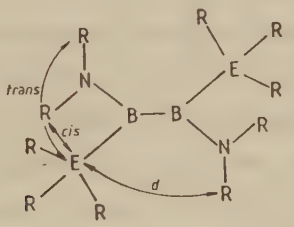
Für die Methylkohlenstoffatome der Tris(trimethylsilyl)silyl-Gruppe werden keine signifikanten Shiftänderungen bei den verschiedenen Boranen mehr beobachtet.

Die ^{13}C-NMR-Daten der $N(CH_3)_2$- und $O\text{-}CH_3$-Substituenten variieren dagegen analog den $\delta^{11}B$-Werten der Dimethylamino- und Methoxyboranе, wie das Diagramm in Abb. 7.20 zeigt.

Die Linearität der Wertepaare der drei Vergleichsreihen überrascht. Mit abnehmender π-Bindungsstärke in der B-N- bzw. B-O-Bindung bei steigendem positiven I-Effekt der R_3E-Substituenten und damit verbundener erhöhter Elektronendichte am Stickstoff bzw. Sauerstoff sollte man einen gegenläufigen Trend in der ^{13}C-Resonanz der Methylkohlenstoffatome erwarten. Da diese elektronisch und koordinativ abgesättigt sind, darf die Änderung von ΔE, die für die ^{11}B- sowie ^{14}N- bzw. ^{17}O-chemische Verschiebung mitent-

scheidend ist, keinen Einfluß mehr zeigen. Untersuchungen an Diboran(4)-Verbindungen $\{(H_3C)_3E[(H_3C)_2N]B-\}_2$ (E = C, Si, Sn)[147] geben Hinweise darauf, daß bei zunehmender Größe von E stärker entschirmende Wechselwirkungen zwischen der R_3E-Gruppe und den Dimethylaminkohlenstoffatomen auftreten, die offenbar mit der räumlichen Anordnung dieser Atomgruppen zueinander zusammenhängen.

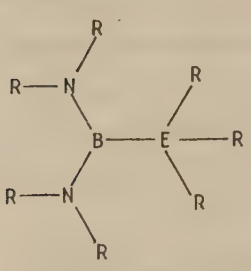
Die cis- und trans-Wechselwirkung in den Diboran(4)-Verbindungen gleicht sich für ein größeres E mehr und mehr an. Dies ist auf den kleiner werdenden Abstand d der Atomgruppen über vier Bindungen zurückzuführen, der in etwa die Größenordnung der cis-ständigen Atomgruppen über drei Bindungen erreicht.



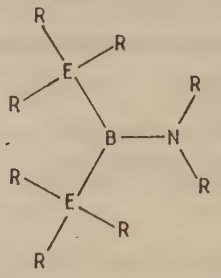
Analoge Überlegungen erklären die linearen Zusammenhänge der Korrelationen in Abb. 7.20 .

In den Diaminoboranen A bleiben die Wechselwirkungen klein. Aufgrund der π-Wechselwirkungen des Bors mit zwei Stickstoffatomen ändert sich die ^{11}B-chemische Verschiebung wenig. Der Abstand der Methylaminogruppen zu den Me_3E-Gruppen ist im zeitlichen Mittel

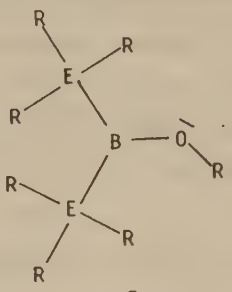
groß infolge weitgehend freier Rotation[+] um die B-N-Bindung, so daß cis- und trans-Stellung sehr rasch wechseln.



A



B



C

In der Verbindungsreihe B werden die räumlichen Verhältnisse mit zunehmender Größe von E sehr beengt. Zudem steht jeweils eine Methylgruppe am Stickstoff cis zu einer EMe_3-Gruppe[+], und der geringer werdende Abstand hat einen wachsenden entschirmenden Effekt zur Folge. Die Steigung der Ausgleichsgeraden nimmt daher zu. In Methoxyboranen der allgemeinen Form C wirken sich die sterischen Effekte aufgrund des kleineren Raumanspruchs der Methoxygruppe weniger aus. Somit wird die Steigung der Ausgleichsgeraden kleiner und vergleichbar mit der entsprechenden Geradensteigung der Verbindungsreihe A. Dagegen bleiben die Shiftänderungen der Bor-Atome von gleicher Größenordnung wie bei den Me_2N-$B(ER_3)_2$-Verbindungen B.

[+]Während in Me_3Sn-$B(NMe_2)_2$ die Rotation um die B-N-Bindungsachsen selbst bei -70 °C unbehindert bleibt, werden in $(Me_3Sn)_2B$-NMe_2 bei Raumtemperatur Kopplungen über drei Bindungen zwischen Zinn und cis bzw. trans stehenden Aminomethylkohlenstoffen beobachtet, die eine Rotation der NMe_2-Gruppe in dieser Verbindung ausschliessen [147].

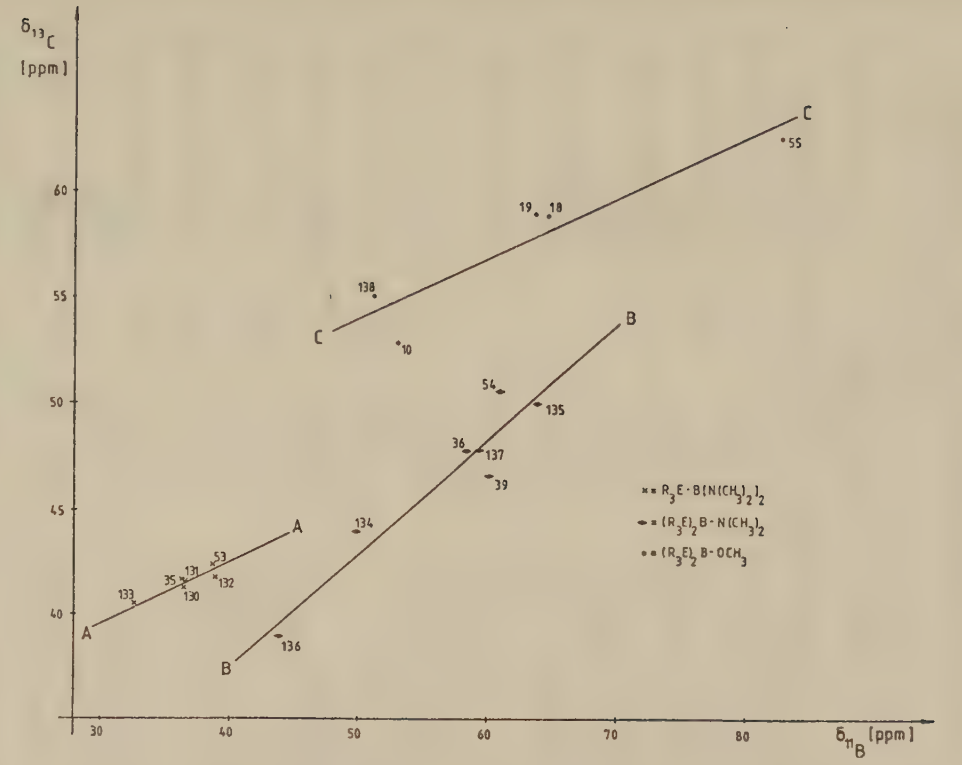


Abb. 7.20: Korrelation der ^{11}B-Werte mit den ^{13}C-Werten der Methylamino- bzw. Methoxygruppen in Boranen der allgemeinen Form A, B und C (Seite 164). Wertetabelle 7.19

Tabelle 7.19

Wertetabelle für Abbildung 7.20

Nr.	Verbindung	$\delta_{^{11}B}$ [ppm]	$\delta_{^{13}C}$ [ppm]
130	$(Me_2N)_2B\text{-}B(NMe_2)_2$	36,6[a]	41,3[a]
35	$(Me_2N)_2B\text{-}SiMe_3$	36,5	41,7
53	$(Me_2N)_2B\text{-}Si(SiMe_3)_3$	38,8	42,4
131	$(Me_2N)_2B\text{-}^tBut$	36,7[b]	41,6[b]
132	$(Me_2N)_2B\text{-}SnMe_3$	39,0[c]	41,8[c]
133	$(Me_2N)_2B\text{-}Me$	33,7[d]	40,5[d]
36	$Me_2N\text{-}B(SiMe_3)_2$	58,4	47,9
54	$Me_2N\text{-}B\ Si(SiMe_3)_3\ _2$	61,0	50,6
134	$Me_2N\text{-}B(^tBut)_2$	49,9[b]	44,0[b]
135	$Me_2N\text{-}B(SnMe_3)_2$	63,9[e]	50,1[e]
136	$Me_2N\text{-}BMe_2$	44,0[d]	39,0[d]
39		60,2	46,7*
137		59,4[e]	47,9*[e]
55	$MeO\text{-}B\ Si(SiMe_3)_3\ _2$	82,7	62,8
138	$MeO\text{-}B(^tBut)_2$	51,2[a]	55,1[a]
10	$MeO\text{-}BMe_2$	53,1[d]	52,9[d]
18		64,7[a]	59,0[a]
19		63,7[a]	59,1[a]

a) Lit.: 23); b) Lit.: 20); c) Lit.: 120); d) Lit.: 140);
e) Lit.: 136); * gemittelter Wert für cis- und trans-Stellung;

Tabelle 7.20

NMR-chemische Verschiebungen dreifach koordinierter Bor-Silizium-Verbindungen

Verbindung	$\delta_{^{11}B}$ [ppm]	$\delta_{^{1}H}$ [ppm]	$\delta_{^{13}C}$ [ppm]	
$Me_3Si\text{-}B(NMe_2)_2$	36,5	0,13 2,66	2,27 41,71	$^1J[^{13}C,^1H]$= 119 Hz " = 135 Hz
$(Me_3Si)_2B\text{-}NMe_2$	58,4	0,10 3,01	1,33 47,86	" = 119 Hz " = 135 Hz
$B_2(SiMe_3)_2(NMe_2)_2$	60,2	0,02 2,94 2,81	0,3 47,68 45,74	
$(Me_3Si)_2B\langle^{OMe}_{NHMe_2}$ [a]	6,2	0,23 1,82 3,42	2,1 38,6 55,2	$^1J[^{29}Si,^{13}C]$=-40Hz $^1J[^{13}C,^1H]$= 117 Hz
$(Me_3Si)_3SiB(NMe_2)_2$ [b]	38,8	0,33 2,71	4,11 42,44	
$[(Me_3Si)_3Si]_2B\text{-}NMe_2$ [c]	61,0	0,26 3,36	4,82 50,61	$^1J[^{13}C,^1H]$= 119 Hz $^1J[^{29}Si,^{13}C]$=-44Hz
$Me_3Si\text{-}B(OMe)_2$	34,5	0,05 3,55		
$[(Me_3Si)_3Si]_2BOMe$	82,7	0,53 3,97	4,12 62,8	$^1J[^{13}C,^1H]$= 118 Hz
$B_2(SiMe_3)^tBut_3$	102,0 126,9	1,06 1,22 0,21	29,5 30,3 1,9	
$(Me_3Si)_3Si\text{-}BMe_2$	108,6	0,35 1,37		
$(Me_3Si)_3Si\text{-}B^tBut_2$	107,3	0,25 1,16		
$(Me_3Si)_3Si\text{-}B$	109,8	0,32 1,85	3,19 23,27 (a) [d] 32,3 (b)	
$Me_3Si\text{-}B\langle^{S}_{S}\rangle$	72,8	0,16 3,26	-0,83 39,09	$^1J[^{13}C,^1H]$= 120 Hz " = 142 Hz

a) $\delta^{14}N$ = -345 ppm; b) $\delta^{14}N$ = -320 ppm; c) $\delta^{14}N$ = -285 ppm;
c) $\delta^{29}Si$ = -8,39 ppm, -111,0 ppm, $^1J[^{29}Si,^{29}Si]$= 51 Hz.
d) Zuordnung siehe Tabelle 7.11

8. Experimenteller Teil

8.1. Allgemeine Arbeitstechnik

Alle Versuche wurden aufgrund der hohehn Oxidations- und Hydrolyseempfindlichkeit der dargestellten Borverbindungen unter Inertgas (nachgereinigter Stickstoff, Argon) durchgeführt. Es wurden Schlenkglasgeräte und eine Glas-Vakuumapparatur verwendet, die jeweils zu Beginn eines Versuches ausgeheizt wurden.

Alle Lösungsmittel wurden nach gängigen Labormethoden mit Na, K, Na/K-Legierung, CaH_2 und $LiAlH_4$ unter Stickstoff oder Argon getrocknet.

Analysen: Die C,H,N-Werte wurden durch Verbrennung im mikroanalytischen Labor des Instituts für Anorganische Chemie bestimmt. C- und N-Gehalt von Verbindungen mit einem hohen Prozentanteil an B, Si oder Sn lagen infolge unvollständiger Verbrennung häufig zu niedrig. Bei sehr empfindlichen Substanzen traten auch Fehler aufgrund unzureichender Schutzmaßnahmen auf. Der Borgehalt wurde gegebenenfalls nach oxidativer Hydrolyse als Mannitoborsäure alkalimetrisch, LiR-Verbindungen acidimetrisch bestimmt. Schmelzpunkte wurden in abgeschmolzenen Kapillarröhrchen bestimmt und unkorrigiert angegeben.

8.2. Spektroskopische Messungen und Rechnungen

NMR-Spektroskopie: ^{1}H-NMR-Spektren wurden mit einem VARIAN EM-360 und einem VARIAN A-60 Spektrometer aufgenommen. Zu Routinemessungen von ^{11}B-NMR-Spektren standen ein VARIAN HA-100 und ein VARIAN FT-80 Spektrometer zur Verfügung. Messungen von ^{6}Li, ^{7}Li,

^{11}B, ^{13}C, ^{14}N, ^{29}Si, ^{31}P und ^{119}Sn NMR-Spektren, sowie Doppel- und Trippelresonanzexperimente wurden an einem BRUKER WP-200 Spektrometer durchgeführt.

Standards: ^{1}H-NMR: internes TMS; ^{6}Li-,^{7}Li-NMR: externe gesättigte LiCl-Lösung; ^{11}B-NMR: externes BF_3-OEt_2; ^{13}C-NMR: internes C_6D_6 ($\delta_{^{13}C}$ = 128 ppm rel. TMS) und internes $DCCl_3$ ($\delta_{^{13}C}$ = 77,1 ppm rel. TMS); ^{14}N-NMR: externes $NaNO_3/H_2O$; ^{29}Si-NMR: externes TMS; ^{31}P-NMR: externe 85 proz. H_3PO_4; ^{119}Sn-NMR: externes Me_4Sn. Verschiebungen zu tiefem Feld gegenüber dem Standard tragen ein positives Vorzeichen.

IR-Spektroskopie: Die Substanzen wurden mit einem PERKIN-ELMER 235-IR Spektrometer als Nujol- oder Hostaflon-Suspension oder in Lösung unter Kompensation des Lösungsmittels vermessen.

Massenspektroskopie: Zu den massenspektroskopischen Untersuchungen stand ein ATLAS CH-7 Gerät zur Verfügung. Die Festsubstanzen wurden in einem Glasröhrchen direkt vor die Ionenquelle gebracht.

Rechnungen: Berechnungen von theoretischen Isotopenmustern und den prozentualen Anteilen bei Überlagerungen mehrerer Bruchstücke in Massenspektren wurden an einem OLIVETTI P 6060 Tischcomputer vorgenommen. Die Erstellung von Ausgleichgeraden mit Plotprogramm und Berechnung der Korrelationsfaktoren wurde ebenfalls an diesem Rechner durchgeführt. Die entsprechenden Programme wurden von Herrn Dipl.-Phys. F. Bachmann aufgestellt.

8.3. Ausgangsverbindungen

Neben den Chemikalien, die in den Chemikalienausgaben im Haus erhältlich waren, wurden die folgenden Handelspräparate (Lieferfirmen in Klammern) eingesetzt:

Li-Grieß, Li-Pulver, Li^{n}But, Li^{t}But (Metallgesellschaft); Li-Draht, N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin, $SnCl_4$ (Merck); $HNMe_2$ (BASF); $SiCl_4$, $GeCl_4$ (Wacker-Chemie); Me_3SiCl (Bayer); MeCl (Schießl München); Hg (Degussa); BCl_3, BBr_3 (Elektroschmelzwerk Kempten); 1,5-Cyclooctadien (Fluka); Me_3Si-CH_2Cl (EGA-Chemie).

Für die Überlassung folgender Substanzen sei den Spendern im Arbeitskreis herzlich gedankt:
Me_3B[150], $B(SMe)_3$[155], $MeB(SMe)_2$[155] (Dr.T.Taeger); Et_3B, $^{i}Pro_3B$, $MeB(NMe_2)_2$ (Dr.B.Wrackmeyer); $^{t}But_2B$-OMe (H.Bauer); $(CH_2-CH_2)_2BCL$ (Dr.P.C.Bharara); $(CH_2-O)_2B-NMe_2$, $B_2X_2(NMe_2)_2$ (X=Cl,Br), $B_2X^{t}But_2(OMe)$ (X=OMe,^{t}But) (Dr.H.Pommerening); Me_4Sn[160] (Dr.R.Goetze); Me_2BBr[162] (Dr.W.Storch); $(Me_2N)_2BCl$[161], Me_2N-BCl_2[161], $MeBBr_2$[162] (R. Staudigl); BH_3-THF (R.Rurländer).

Nach Literaturvorschrift wurde erhalten:
$^{t}But_3B$[19], $^{t}But_2B-SMe$[19], $^{t}ButB(SMe)_2$[19], $[^{t}But_3BH]Li$[19], 9-BBN[153], 9-MeO-9-BBN[18], 9-Cl-9-BBN[18], 9-Br-9-BBN[154], 9-Me-9-BBN[18], 9-^{t}But-9-BBN[18], $(CH_2-S)_2BCl$[159], $Al(SiMe_3)_3 \cdot THF$[152], LiMe[151], $LiSnMe_3$[55], Me_3SiBr[156], $GeMe_4$[160], Me_3GeBr[165], Me_3SnCl[158], $(Me_3Si)_4C$[157], $(Me_3Si)_3CH$[157], $(Me_3Si)_2CH_2$[157], $Me_3C-SiMe_3$[164], $(Me_3Si)_4Si$[163].

Weitere Ausgangsverbindungen:

<u>$MeB(OMe)_2$</u>: 10,0g (84 mmol) $MeB(SMe)_2$ wurden in 20 ml Toluol auf -20°C gekühlt und unter kräftigem Rühren 6,88 ml (168 mmol) HOMe in 10 ml Toluol innerhalb 15 Min. zugetropft. Das unter kräftiger Gasentwicklung entstehende HSMe wurde in $Pb(OAc)_2$-Lösung aufgefangen. Nach Beendigung der Methanolzugabe wurde die Reaktionsmischung 1 Std. bei 60° weitergerührt und anschließend das Produkt abdestilliert. Ausbeute: 5,94g (80%); Sdp.: 53°C/740 Torr); ^{1}H-NMR (Toluol) δ= 3,1ppm (6H, OCH_3), -0,24ppm (3H, $B-CH_3$); ^{11}B-NMR (Toluol) δ = 31,0ppm; Lit.: 42),166).

9-MeS-9-BBN: 9,9 g (33 mmol) $Pb(SMe)_2$ wurden in 50 ml Benzol aufgeschlämmt und 10,1 g (50 mmol) 9-Br-9-BBN zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 3,5 h unter Rückfluß gekocht und die warme Reaktionslösung vom Niederschlag abgetrennt. Beim langsamen Abkühlen kristallisierte das farblose Produkt aus. Nach Umkristallisation in Benzol wurden 7,05 g (80%) 9-MeS-9-BBN isoliert. Schmp.: 110-112°C; ^{1}H-NMR (Benzol): δ = 1,88 ppm (3H, S-CH_3), 1,8-1,3 ppm (breit, 14H, 9-BBN-Gerüst); ^{11}B-NMR (Benzol): δ = 76 ppm.

$C_9H_{17}BS$ (168,11) Ber.: C 64,30 H 10,19
Gef.: C 62,76 H 10,27

$(CH_2\text{-}CH_2)_2$B-SMe: 42,7 g (141,8 mmol) $Pb(SMe)_2$ wurden in 100 ml Toluol aufgeschlämmt und unter Erwärmen auf 75°C 26,36 g (257,7 mmol) $(CH_2\text{-}CH_2)_2BCl$ in 90 ml Toluol innerhalb 1 h zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde weitere 4 h bei 75°C kräftig gerührt. Anschließend wurde der entstandene Niederschlag abgetrennt und das Lösungsmittel abdestilliert (80°C/300 Torr). Bei 107°C/250 Torr destillierten 19,42 g (66%) $(CH_2\text{-}CH_2)_2$B-SMe über. ^{11}B-NMR (Toluol): δ = 80,3 ppm.

$(CH_2\text{-}CH_2)_2$B-OMe: 5,1 g (44,6 mmol) $(CH_2\text{-}CH_2)_2$B-SMe wurden in 60 ml Pentan auf -30°C gekühlt und unter kräftigem Rühren 1,89 ml (44,6 mmol) MeOH innerhalb 0,5 h zugetropft. Das unter heftiger Gasentwicklung entstehende HSMe wurde in einer $Pb(OAc)_2$-Lösung aufgefangen. Die Reaktionsmischung wurde weitere 2 h unter Rückfluß gekocht und anschließend das Lösungsmittel bei Normaldruck abdestilliert. Bei 98°C/740 Torr destillierten 3,28 g (74%) $(CH_2\text{-}CH_2)_2$B-OMe über. ^{11}B-NMR (Pentan): δ = 60,8 ppm.

Me_2B-OMe: 28,87 ml (207 mmol) NEt_3 wurden in 150 ml Toluol auf -30°C gekühlt und 20,0 ml (207 mmol) Me_2BBr vorsichtig zupipettiert. Unter kräftigem Rühren und weiterer Kühlung wurden innerhalb 0,5 h 8,33 ml (207 mmol) MeOH in 40 ml Toluol zugetropft. Bei RT wurde die Lösung 3 h weiter gerührt. Darauf wurde unter Erwärmen auf max. 110°C das Produkt in eine gekühlte Vorlage überdestilliert. Nach Redestillation wurden 12,62 g (84,8%) Me_2B-OMe erhalten. Sdp.: 26°C/740 Torr (Lit.: 28°C/760 Torr[168]); ^{11}B-NMR (CCl_4): δ = 53,7 ppm.

8.4. Beschreibung der Versuche

Versuch 1: Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)quecksilber mit 9-BBN

In einem NMR-Versuch wurde bei -78°C auf wenig 9-BBN eine Lösung von $Hg(SiMe_3)_2$ in n-Hexan pipettiert. Es trat keine Reaktion ein. Erst beim Erwärmen der Probe bis auf 65°C zersetzte sich das $Hg(SiMe_3)_2$ unter Bildung von Hg-Metall und Hexamethyldisilan.
^{1}H-NMR (n-Hexan): δ = 0,23 ppm $Hg(SiMe_3)_2$, 0,05 ppm $(Me_3Si)_2$;
^{11}B-NMR (n-Hexan): δ = 28,0 ppm 9-BBN unverändert.

Versuch 2: Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)quecksilber mit 9-Methylthio-9-BBN

In einem NMR-Versuch wurde bei RT auf wenig 9-MeS-9-BBN eine Lösung von $Hg(SiMe_3)_2$ in n-Hexan pipettiert. Erst beim Erwärmen der Probe auf 65°C zersetzte sich das $Hg(SiMe_3)_2$ unter Bildung von Hg-Metall und Hexamethyldisilan.
^{1}H-NMR: Analog Versuch 1;
^{11}B-NMR (n-Hexan): δ = 76,5 ppm 9-MeS-9-BBN unverändert.

Versuch 3: Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)quecksilber mit 9-Br-9-BBN

3,05 g (8,79 mmol) $Hg(SiMe_3)_2$ wurden in 20 ml n-Hexan gelöst und auf -196°C eingefroren. 3,54 g (17,0 mmol) 9-Br-9-BBN wurden im HV (10^{-3} Torr) aufkondensiert. Nach dem Auftauen bildete sich unter kräftigem Rühren bei ca. -30°C eine braune Reaktionslösung. Bei RT wurde eine NMR-Probe entnommen. Das ^{11}B-NMR-Spektrum zeigte, daß erst die Hälfte des Bromborans abreagiert hatte. Nach Zugabe von weiteren 2,85 g (8,2 mmol) $Hg(SiMe_3)_2$ enthielt die Reaktionslösung kein Ausgangsboran mehr. Der entstandene Niederschlag enthielt Hg-Tröpfchen. Nach Abfritten der Reaktionslösung wurde bei RT $BrSiMe_3$ (^{1}H-NMR (n-Hexan): δ = 0,53 ppm) mit dem Lösungsmittel abkondensiert. Das zurückbleibende Öl wurde destillativ aufgearbeitet. Bei 36°C/2 Torr wurden 1,9 g (14 mmol) 9-Me-9-BBN aufgefangen.
^{11}B-NMR (Benzol): δ = 88,0 ppm; MS: 136 m/e $\hat{=}$ Molekülpeak (100%).
Im öligen Rückstand blieb 9-BBN, das bei der Reaktion in geringer Menge entstanden war, und ein Gemisch verschiedener Polysilane zurück.

Versuch 4: Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)quecksilber mit Bromdimethylboran

In einer Ampulle mit Zerschlagventil und Ansatz zum Abschmelzen wurden 2,14 g (6,20 mmol) $Hg(SiMe_3)_2$ eingefüllt und 5,48 g (45,0 mmol) Me_2BBr aufkondensiert. Nach Abschmelzen der Ampulle wurde das Reaktionsgemisch langsam erwärmt. Bei ca. -100°C trat bereits Reaktion unter Bildung eines schwarzen Feststoffes (Hg-Metall) ein. 12 h wurde das Reaktionsgemisch bei -20°C aufbewahrt. Nach erneutem Einfrieren in fl. N_2 wurde die Ampulle in der HV-Anlage geöffnet. Bei -60°C wurden alle flüchtigen Stoffe abkondensiert (5,127 g). Die Integration der ^{1}H-NMR-Signale des Kondensates ergab die folgende Zusammensetzung: δ = 1,12 ppm (10) (Me_2BBr), 0,78 ppm (2) (BMe_3), 0,59 ppm (3) (Me_3SiBr). Der Ampullenrückstand wurde bei RT vom zurückbleibenden Hg-Metall weitgehend abkondensiert. Das Kondensat enthielt lediglich Me_3SiBr neben Spuren einer oxidierten Borverbindung.

Stoffbilanz:

1,226 g	Hg	≙ 6,1 mmol	wurden zurückgewonnen.
3,90 g	Me_2BBr	≙ 32,3 mmol	" "
0,24 g	Me_3B	≙ 4,3 mmol	" "
1,65 g	Me_3SiBr	≙ 10,8 mmol	"
0,30 g	öliges Produkt		
7,316 g		≙ 96 %	der eingesetzten Substanzmenge.

Versuch 5: Umsetzung von Trimethylsilyl-lithium mit 9-Brom-9-BBN

1,99 g (9,90 mmol) 9-Br-9-BBN wurden in 5 ml n-Hexan gelöst und auf -75°C gekühlt. 9,90 mmol $LiSiMe_3$ wurden in 9 ml n-Hexan langsam zugegeben. Sofort fiel ein farbloser Niederschlag aus. Nach langsamem Erwärmen auf RT wurde der Reaktionslösung eine NMR-Probe entnommen: ^{1}H-NMR (n-Hexan): δ = 1,7 ppm (9-BBN), 0,5 ppm (Me_3SiBr), 0-0,1 ppm Methylsilylsignale; ^{11}B-NMR (n-Hexan): δ = 28,3 ppm (9-BBN). Der Niederschlag wurde abgefrittet und nach mehrmaligem Waschen mit n-Hexan in THF gelöst. Das ^{1}H-NMR-Spektrum enthielt nur die Signale des Lösungsmittels. Nach Abziehen von THF und Trocknen wurden 1,04 g eines Feststoffes isoliert (12 mmol ber. für LiBr, theor. 9,9 mmol). Die Reaktionslösung wurde im Vakuum bei RT eingeengt. Dabei ging das entstandene Me_3SiBr und eine Alkylsilyl-Verbindung (^{1}H-NMR (n-Hexan): δ = 0,08 ppm) mit dem Lösungsmittel über.

Versuch 6: Umsetzung von Trimethylsilyl-lithium mit Bromdimethylboran

0,85 g (7,0 mmol) Me_2BBr wurden in 20 ml n-Hexan gelöst und auf $-75^{\circ}C$ gekühlt. Unter Rühren wurden 7,0 mmol $LiSiMe_3$ in 6,3 ml n-Hexan langsam zugetropft. Sofort fiel ein farbloser Niederschlag aus. Die Reaktionslösung wurde auf $-30^{\circ}C$ erwärmt und eine NMR-Probe entnommen: ^1H-NMR (n-Hexan): δ = 0,5 ppm (Me_3SiBr), 0-0,1 ppm, mehrere kleine Methylsilylsignale; ^{11}B-NMR (n-Hexan): δ = 86,7 ppm (63%) (BMe_3), 84,6 und 83,0 ppm (11%), weitere Alkylborane, 25,2 ppm (21%), $^1J[^{11}B,^1H]$ = 40,7 Hz ($(Me_2BH)_2$), -44,9 und -48,1 ppm (5%), Alkylsilylborate. Auf eine weitere Aufarbeitung des Produktgemisches wurde verzichtet.

Versuch 7: Umsetzung von Trimethylsilyl-lithium mit Trichlorboran

In einem NMR-Versuch wurde auf eine Lösung von $LiSiMe_3$ in n-Hexan ein Unterschuß BCl_3 aufkondensiert. Aus der aufgetauten Reaktionslösung fiel sofort ein farbloser Niederschlag aus. Die kalte NMR-Probe wurde rasch vermessen: ^{11}B-NMR (n-Hexan): δ = 108,5 ppm, sehr breites Signal, das beim Erwärmen der Probe rasch verschwindet (vermutlich ein Silylboran), 86,5 ppm (Hauptprodukt) (BMe_3), -32,0 und -45,4 ppm Methylsilylborate.

Versuch 8: Umsetzung von Tris(trimethylsilyl)alan-Etherat mit Bromdimethylboran

1,33 g (4,17 mmol) $Al(SiMe_3)_3 \cdot OEt_2$ wurden in 20 ml Pentan gelöst und in fl. N_2 eingefroren, dann 1,41 g (11,6 mmol) Me_2BBr aufkondensiert und die Reaktionsmischung auf $-75^{\circ}C$ erwärmt. Der Reaktionslösung wurde eine NMR-Probe entnommen: ^{11}B-NMR (n-Hexan): δ = 106,6 ppm (84%), vermutlich Me_2B-$SiMe_3$, 79,5 ppm (6%), Alkylboran, 54,2 und 33,3 ppm (10%), Etherspaltprodukte. Beim Erwärmen der Reaktionslösung fiel ein dicker Niederschlag aus, der sich jedoch unter Bildung einer violetten Lösung wieder auflöste. Bei max. $-10^{\circ}C$ wurden alle flüchtigen Produkte abkondensiert. Der Rückstand enthielt keine Borverbindungen (^{11}B-NMR) mehr.
Das Kondensat wurde im HV (10^{-3} Torr) bei $-30^{\circ}C$ nochmals kondensiert. Das unter diesen Bedingungen nicht flüchtige, ölige Substanzgemisch zeigte das folgende ^{11}B-NMR-Spektrum:

^{11}B-NMR (D_6-Benzol): δ= 86,6 ppm (65%), 84,5-78,1 ppm (30%), Mischung einer Reihe von Alkylboranen. Die flüchtigen Produkte konnten durch fraktionierte Kondensation aufgetrennt werden Bei -50°C blieb eine farblose Flüssigkeit zurück mit einem ^{11}B-NMR-Signal bei 74 ppm, die bei RT innerhalb 2 Tagen zu einem Produktgemisch (^{11}B-NMR-Signale zwischen 76 und 72 ppm) weiterreagierte. Bei -78°C kondensierte reines BMe_3 aus. Das ^{1}H-NMR-Spektrum enthielt keine Methylsiylsignale. Das ursprünglich beobachtete Produkt, dessen ^{11}B-NMR-Signal bei 106,6 ppm lag, war vollständig zerfallen.
Eine weitere Untersuchung wurde bislang nicht durchgeführt.

Versuch 9: Darstellung von Lithium-tetrakis(trimethylsilyl)borat, 20

40 mmol $LiSiMe_3$ wurden in 64 ml n-Hexan auf -75°C gekühlt und 1,04 g (10,0 mmol) $B(OMe)_3$ in 10 ml n-Hexan innerhalb 0,5 h zugetropft. Nach Erwärmen der Reaktionsmischung auf RT wurde der Niederschlag (ca. 130% der theor. Menge ber. für LiOMe) abgetrennt. Das ^{11}B-NMR-Spektrum des Filtrates enthielt neben zwei Signalen bei -51,1 und -52,8 ppm, $^1J[^{29}Si,^{11}B]$= -49 Hz, für 20, ein weiteres, kleines Signal bei - 44,0 ppm für $Li[Me\text{-}B(SiMe_3)_3]$.
Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Pentan wurden 0,34 g (11%) einer farblosen, mikrokristallinen Substanz isoliert, deren ^{11}B-NMR-Spektrum lediglich ein Signal bei -52,8 ppm neben ca. 4 % des zweiten Isomeren als Verunreinigung enthielt.
Schmp.: Bei 85°C begannen die Kristalle langsam in eine ölige Form zu zerfallen. Dennoch gelang die Sublimation. Sublp.: 95°C/ 10^{-3} Torr.

$C_{12}H_{36}BLiSi_4$ (310,51) Ber.: C 46,42 H 11,87
Gef.: C 44,30 H 11,69
Molmasse 310 (massenspektr.)

IR (Nujol): 2940s, 2890s, 2810sh, 1433m, 1400m, 1250s, 1050m, 833ss, 670sh, 660m, 647m, 615w, 587m, 347m;

Die vereinten Mutterlaugen aus den Kristallisationsversuchen wurden eingeengt und nach Sublimation des öligen Rückstandes (95°C/10^{-3}Torr) 1,38 g (44%) 20 als farbloses, festes Isomerengemisch isoliert,

dessen Zusammensetzung sich nicht geändert hatte (die Integration der ^{11}B-NMR-Signale des Isomerengemisches war vor und nach der Sublimation identisch). Auch nach 15 h Kochen unter Rückfluß in Benzol änderte sich an der Isomerenkonzentration nichts. Die Molmassebestimmung eines Gemisches der Zusammensetzung 20:80 ergab den Wert 296,0 (95,4% d. Th.) (kryoskopisch in Benzol).

NMR-Daten des Isomerengemisches in C_6D_6:

^{11}B-NMR: δ = -52,35 ppm und -53,45 ppm; $^1J[^{29}Si,^{11}B]$ = -48 Hz
^{7}Li-NMR: δ = 0,220 ppm;
^{6}Li-NMR: δ = 0,220 ppm; $\nu_{1/2}$ = 1,35 Hz (^{1}H-ge- und entkoppelt)

NMR-Daten des Isomerengemisches in THF/TMEDA:

^{11}B-NMR: δ = -51,5 ppm und -52,3 ppm; $^1J[^{29}Si,^{11}B]$ = -56 Hz
^{7}Li-NMR: δ = -0,05 ppm;
^{6}Li-NMR: δ = -0,05 ppm; $\nu_{1/2}$ = 1,35 Hz
^{29}Si-NMR: δ = -5,07 ppm; Quartett $^1J[^{29}Si,^{11}B]$ = -56 Hz
Septett $^1J[^{29}Si,^{10}B]$ = -19 Hz
δ = -5,41 ppm; Quartett $^1J[^{29}Si,^{11}B]$ = -56 Hz

Die direkte Umsetzung von $Hg(SiMe_3)_2$ mit Li-Pulver und $B(OMe)_3$ führte nicht zur Silylboratbildung.

Versuch 10: Darstellung von Lithium-tris(trimethylsilyl)-methylborat, 21

68,8 mmol $LiSiMe_3$ wurden in 83 ml n-Hexan auf -75°C gekühlt und langsam 1,99 g (22,7 mmol) $MeB(OMe)_2$ in 20 ml n-Hexan zugetropft. Nach Erwärmen auf RT wurde der entstandene Niederschlag abgetrennt und mehrmals nachgewaschen. Die vereinigten n-Hexan-Phasen wurden eingeengt und das Produkt in wenig n-Hexan umkristallisiert. Es wurden 3,42 g (60%) reines Produkt isoliert.
Sublp.: 95°C/10^{-3} Torr.

$C_{10}H_{30}BLiSi_3$ (252,35) Ber.: C 47,60 H 11,98
Gef.: C 45,37 H 11,14
Molmasse 252 (massenspektr.)

IR (Nujol): 2940ss, 2860ss, 2735m, 1455s, 1245s, 1197m, 820ss, 675sh, 645m, 590w, 505w, 335sh, 305m;

Versuch 11: Darstellung von Lithium-bis(trimethylsilyl)-bismethylborat, 22

1,08 g (15,0 mmol) Me_2B-OMe wurden in 25 ml n-Hexan gelöst und auf -75°C gekühlt. Unter kräftigem Rühren wurden 30 mmol $LiSiMe_3$ in 47 ml n-Hexan zugetropft und die Reaktionslösung innerhalb 2 h auf RT erwärmt. Über eine Umlauffritte wurde aus dem bei der Reaktion entstandenen Niederschlag das Borat extrahiert (36 h/ 30°C/ 175 Torr). Das bei RT in n-Hexan mäßig lösliche Produkt wurde aus heißem n-Hexan umkristallisiert. Es wurden 1,57 g (58%) reines, mikrokristallines Produkt isoliert.

$C_8H_{24}BLiSi_2$ (194,20) Ber.: C 49,48 H 12,46
Gef.: C 48,14 H 12,04
Molmasse 194 (massenspektr.)

Versuch 12: Darstellung von Lithium-9-bis(trimethylsilyl)-9-BBN-at, 24

2,13 g (14,0 mmol) 9-MeO-9-BBN wurden in 25 ml n-Hexan gelöst und auf -70°C gekühlt. Innerhalb 1 h wurden 28,0 mmol $LiSiMe_3$ in 43,75 ml n-Hexan unter kräftigem Rühren zugetropft und die Reaktionsmischung langsam auf RT erwärmt. Über eine Umlauffritte wurde der gebildete Niederschlag ausgewaschen (48 h/30°C/175 Torr) und das extrahierte Produkt in siedendem n-Hexan umkristallisiert. Es wurden 2,7 g (70,3%) reines, mikrokristallines Produkt isoliert.

$C_{14}H_{32}BLiSi_2$ (274,35) Ber.: C 61,30 H 11,76
Gef.: C 59,23 H 11,14
Molmasse 274 (massenspektr.)

Versuch 13: Umsetzung von Trimethylsilyl-lithium mit 5-Methoxy-5-boracyclopentan

2,17 g (22,2 mmol) MeO-$B(CH_2-CH_2)_2$ wurden in 25 ml n-Hexan gelöst und bei -75°C mit 40,0 mmol $LiSiMe_3$ in 65 ml n-Hexan tropfenweise umgesetzt. Nach langsamem Erwärmen auf RT wurde der gebildete Niederschlag abgetrennt und mit n-Hexan mehrmals nachgewaschen. Dennoch war die Extraktion sehr unvollständig. Nur etwa 0,3 g nahezu reines Produkt konnten durch Kristallisation isoliert werden. Das in der Mutterlauge gelöste Substanzgemisch

wurde verworfen. Die Substanz wurde bisher nur anhand der NMR-Daten charakterisiert.
^{1}H-NMR (Benzol): δ = 0,0 ppm, $Si(CH_3)_3$, 0,15 und 1,2 ppm, Borolanringprotonen; ^{11}B-NMR (Benzol): δ = -31,0 ppm, $^1J[^{29}Si, ^{11}B]$ = -56 Hz.

Versuch 14: Darstellung von Tris(tert.-butyl)-(trimethylsilyl)-diboran(4), 26

1,81 g (8,1 mmol) Tris(tert.-butyl)methoxydiboran(4) wurden in 5 ml Pentan gelöst und auf 0°C gekühlt. 8,1 mmol $LiSiMe_3$ wurden in 9,88 ml n-Hexan unter kräftigem Rühren zugetropft. Nach der weiteren Zugabe von 15 ml Pentan wurde die Reaktionsmischung 6 h bei RT gerührt, der bei der Reaktion entstandene Niederschlag danach abgetrennt und das Produkt nach Abziehen des Lösungsmittels bei vermindertem Druck (10 Torr) bei 70-80°C/10^{-3} Torr sublimiert. 1,63 g (75,6%) des farblosen, kristallinen Produktes wurden isoliert. Schmp.: Oberhalb 80°C beginnen die Kristalle unter Zersetzung zu zerfließen.

$C_{15}H_{36}B_2Si$ (266,16) Ber.: C 67,69 H 13,63
Gef.: C 64,34 H 13,32
Molmasse 266 (massenspektr.)

Thermolyse:
26 zersetzte sich in D_6-Benzol bei 70°C in 17 h fast vollständig (Rest ca. 5%). Es entstand eine breite Produktpalette von Verbindungen: Trialkylborane (δ^{11}B = 86,6, 85,0 und 82,2 ppm), Alkylborane $(R_nBH_{3-n})_2$ (n = 1,2) (bei δ^{11}B = 53 ppm lag ein breiter Signalberg).

Versuch 15: Umsetzung von Trimethylsilyl-lithium mit Bis(tert.-butyl)methoxyboran

1,83 g (11,7 mmol) Bis(tert.-butyl)methoxyboran wurden in 10 ml Pentan gelöst und auf -70°C gekühlt. 11,7 mmol $LiSiMe_3$ in 14,3 ml n-Hexan wurden langsam zugetropft. Nach Erwärmen auf RT wurde der Reaktionsmischung eine NMR-Probe entnommen: ^{11}B-NMR (n-Hexan): δ = 89,6 ppm, breites, intensitätsschwaches Alkylboransignal, 55,5 ppm (ca. 70%) Ausgangsverbindung, -2,0 und -3,2 ppm, Alkoxyborate, -16,3 ppm ($\nu_{1/2} \approx 100$ Hz), -20,4 und -19,6 ppm, weitere Borate.

Die Extraktion der löslichen Produkte aus dem gebildeten Niederschlag gelang nur sehr unvollständig. Das ölige Produktgemisch ließ sich nicht kristallisieren. Auf eine weitere Aufarbeitung wurde daher verzichtet.
Bei einem vorausgehenden NMR-Versuch waren neben den oben genannten Boraten noch zwei weitere aufgetreten mit δ^{11}B-chemischen Verschiebungen von -24 und -25 ppm.

Versuch 16: Umsetzung von Bis(tert.-butyl)bismethoxydiboran(4) mit Trimethylsilyl-lithium

53,8 mg (0,272 mmol) Bis(tert.-butyl)bismethoxydiboran(4) wurden in einem NMR-Röhrchen auf -75°C gekühlt und 0,543 mmol $LiSiMe_3$ in 0,66 ml n-Hexan zugegeben. Die Lösung färbte sich orangegelb, und ein Feststoff fiel aus. Das ^{11}B-NMR-Spektrum ergab folgende Signale: ^{11}B-NMR (n-Hexan): δ = -19,9 und -24,1 ppm neben einem breiten Signalberg bei -26,6 ppm.

Versuch 17: Umsetzung von Trimethylsilyl-lithium mit Trimethylthioboran

In einem NMR-Versuch wurde zu einer n-Hexan-Lösung von $LiSiMe_3$ ein großer Überschuß $B(SMe)_3$ zupipettiert. Im anschließend aufgenommenen ^{11}B-NMR-Spektrum waren neben dem Signal für das $B(SMe)_3$ (90%) lediglich zwei weitere Signale bei 72,3 ppm (vermutlich Me_3Si-$B(SMe)_2$) und 83,5 ppm (vermutlich $(Me_3Si)_2B$-SMe) zu beobachten.

Stöchiometrischer Ansatz:

1,11 g (7,3 mmol) $B(SMe)_3$ wurden in 10 ml n-Hexan gelöst und auf -60°C gekühlt. 21,7 mmol $LiSiMe_3$ wurden in 30,5 ml n-Hexan langsam zugetropft. Der bei der Reaktion entstandene Niederschlag wurde nach dem Erwärmen auf RT abgetrennt, das Lösungsmittel abkondensiert (100 Torr) und das zurückbleibende Öl spektroskopisch untersucht. ^{11}B-NMR (D_6-Benzol): δ = -46,4 ppm, $^1J[^{11}B,^1H]$ = 66 Hz, vermutlich $Li[HB(SiMe_3)_3]$, -52,2 und -53,4 ppm, $Li[B(SiMe_3)_4]$; ^{1}H-NMR (D_6-Benzol): δ = 0,13 ppm, breites Signal. Das Kondensat des Lösungsmittels enthielt keine Methylsilyl-Verbindungen (^{1}H-NMR). Versuche zur Kristallisation eines Produktes aus dem Öl scheiterten.

Versuch 18: Umsetzung von Trimethylsilyl-lithium mit Bis(tert.-butyl)methylthioboran

8,31 g (47,2 mmol) Bis(tert.-butyl)methylthioboran wurden in 20 ml n-Hexan gelöst und auf -70°C gekühlt. 46,7 mmol $LiSiMe_3$ in 49,5 ml n-Hexan wurden langsam zugetropft. Nach Erwärmen auf RT trennte man den entstandenen Niederschlag ab. Zur quantitativen Bestimmung des Niederschlages wurde er in Wasser gelöst und mit 0,1n HCl neutralisiert: 86% d. Th. LiSMe waren demnach entstanden. Die n-Hexan-Lösung wurde eingeengt und das zurückbleibende Öl fraktioniert destilliert. Die erste Fraktion ($30^{\circ}C/10^{-2}$Torr/$60^{\circ}C$ Ölbad) enthielt ein Substanzgemisch, dessen ^{11}B-NMR-Spektrum ein sehr breites Hauptsignal bei 86,8 ppm mit einer Schulter bei 83 ppm zeigte (tert.-Butylborane). Daneben war Ausgangsverbindung und Bis(tert.-butyl)diboran (24,3 ppm, $^1J[^{11}B,^1H]$ = 126 Hz[23]) enthalten. Die zweite Fraktion ($60^{\circ}C/10^{-2}$Torr/$90^{\circ}C$ Ölbad) enthielt ein Boran mit einem extrem breiten ^{11}B-NMR-Signal bei ca. 89 ppm neben Spuren anderer Alkylborane und Ausgangsverbindung. Eine dritte Fraktion ($85^{\circ}C/5\cdot10^{-3}$Torr/$105^{\circ}C$ Ölbad) ging unter teilweise auftretender Sublimation über. Das ^{11}B-NMR-Spektrum zeigte sehr breite Signalberge bei 50 und 30 ppm.
Mehrere Umsetzungen bestätigten dieses Ergebnis. Wurde mehr als ein Äquivalent $LiSiMe_3$ pro $^tBut_2B$-SMe eingesetzt, so enthielt die Reaktionslösung Silylborate, deren ^{11}B-NMR-Signale für die gleichen Produkte wie bei den Versuchen 15 und 16 sprechen.

Versuch 19: Umsetzung von Trimethylsilyl-lithium mit 9-Methylthio-9-BBN

0,98 g (6,1 mmol) 9-MeS-9-BBN wurden in 15 ml n-Hexan gelöst und auf -70°C gekühlt. 6,1 mmol $LiSiMe_3$ in 7,3 ml n-Hexan wurden langsam zugetropft. Der Reaktionslösung wurde eine NMR-Probe entnommen. ^{11}B-NMR (n-Hexan): δ = -25,5 ppm, $Li[(SiMe_3)_2B$ $]$, 28 ppm, 9-BBN, 78,0 ppm 9-MeS-9-BBN, 2,2 ppm und 58,0 ppm, nicht eindeutig zuordenbar; Intensitäten in der Reihenfolge: 2:1:1:1:1:1. Eine Wiederholung der Umsetzung führte zu demselben Ergebnis.

Versuch 20: Umsetzung von Trimethylsilyl-lithium mit 9-Trifluormethylsulfonato-9-BBN

1,6 g (5,9 mmol) 9-Tfl-9-BBN wurden in 5 ml Pentan gelöst und in fl. N_2 eingefroren. 6,2 mmol $LiSiMe_3$ in 16 ml n-Hexan wurden zupipettiert. Die Reaktionsmischung wurde aufgetaut und kurzzeitig auf -30°C erwärmt. Dabei bildete sich ein farbloser, schleimiger Niederschlag. Von der erneut auf -78°C abgekühlten Reaktionsmischung wurde eine NMR-Probe entnommen. Das ^{11}B-NMR-Spektrum enthielt nur zwei Signale. ^{11}B-NMR (n-Hexan): δ = 88,5 ppm (1), 9-Me-9-BBN, 28,1 ppm (3), 9-BBN. Da durch die ^{11}B-NMR-Daten die Charakterisierung gesichert war, wurde auf eine weitere Aufarbeitung verzichtet.
In einem NMR-Versuch wurde zu 9-Tfl-9-BBN ein deutlicher Überschuß an $LiSiMe_3$ zugegeben. Dabei bildeten sich neben den dreifachkoordinierten Borverbindungen auch die beiden Silylborate 24 und 33.

Versuch 21: Darstellung von Lithium-(trimethylsilyl)trimethylborat, 23

10,35 mmol $LiSiMe_3$ in 13,9 ml n-Hexan wurden auf -196°C gekühlt und im HV 10,35 mmol BMe_3 aufkondensiert. Kurz nach dem Auftauen fiel ein farbloser Niederschlag aus. Nach langsamem Erwärmen auf RT wurde das n-Hexan abdekantiert und der Feststoff in Pentan gewaschen. Der Niederschlag wurde in Benzol gelöst und mit n-Hexan langsam ausgefällt. Es wurden 1,21 g (86%) reines, mikrokristallines Produkt isoliert. Die Substanz entzündet sich spontan an der Luft. Schmp.: 125-128°C unter Zersetzung.

$C_6H_{18}BLiSi$ (136,05) Ber.: C 52,97 H 13,35
Gef.: C 52,32 H 13,34
Molmasse 136 (massenspektr.)

Versuch 22: Darstellung von Lithium-(trimethylsilyl)triethylborat, 32

4,22 ml (30,0 mmol) Triethylboran wurden in 20 ml n-Hexan gelöst und auf -78°C gekühlt. Unter kräftigem Rühren wurde eine Lösung von 30 mmol $LiSiMe_3$ in 40,2 ml n-Hexan zugetropft. Nach Erwärmen auf RT wurde das Lösungsmittel von dem entstandenen Feststoff ab-

dekantiert. Nach Waschen mit Pentan und Auflösen in Benzol wurde das Produkt durch tropfenweise Zugabe von Pentan ausgefällt. Nach Trocknung im HV wurden 4,57 g (85,5%) des farblosen, mikrokristallinen Produktes isoliert. Die Substanz entzündet sich spontan an der Luft. Schmp.: 85-87°C.

$C_9H_{24}BLiSi$ (178,13) Ber.: C 60,69 H 13,84
Gef.: C 62,68 H 13,58

Versuch 23: Darstellung von Lithium-9-methyl-9-trimethylsilyl-9-BBN-at, 33

5,6 g (40,6 mmol) 9-Methyl-9-BBN wurden in 40 ml n-Hexan gelöst und langsam unter kräftigem Rühren 36,6 mmol $LiSiMe_3$ in 46 ml n-Hexan zugetropft. Der spontan ausfallende Niederschlag wurde nach Abdekantieren des n-Hexans mehrmals in Pentan gewaschen. Nach kurzem Trocknen im HV wurden 7,44 g (94%) des farblosen Produktes isoliert.

$C_{12}H_{28}BLiSi$ (216,18) Ber.: C 66,67 H 12,12
Gef.: C 64,81 H 11,58

Versuch 24: Umsetzung von Trimethylsilyl-lithium mit 9-tert.-Butyl-9-BBN

1,85 g (10,4 mmol) 9-tert.-Butyl-9-BBN wurden in 10 ml n-Hexan gelöst und langsam bei ca. -20°C 10,4 mmol $LiSiMe_3$ in 11,1 ml n-Hexan zugetropft. Es trat keine Reaktion ein. Nach 14 Tagen waren bei RT noch keine Anzeichen für eine Produktbildung zu erkennen. Daraufhin wurden zu dem Reaktionsgemisch wenige Tropfen THF zugegeben. Spontan erwärmte sich die Lösung. Im ^{11}B-NMR-Spektrum trat ein scharfes Signal bei -13,8 ppm auf. Es war das 9-Methyl-9-tert.-butyl-9-BBN-at-Ion entstanden, wie ein NMR-Versuch zur direkten Darstellung dieser Verbindung zeigte: 9-tert.-Butyl-9-BBN reagierte in Et_2O/THF mit Methyllithium unter Bildung des Adduktes[28]. Das ^{11}B-NMR-Signal trat bei -14 ppm auf.

Versuch 25: Umsetzung von Trimethylsilyl-lithium mit 9-BBN

1,44 g (12,0 mmol) 9-BBN wurden in 10 ml n-Hexan suspendiert und unter kräftigem Rühren 12,0 mmol $LiSiMe_3$ in 14,2 ml n-Hexan zugetropft. Nach 25 Minuten war das 9-BBN vollständig in Lösung gegangen und nach weiteren 5 Minuten bildete sich erneut ein Niederschlag. Der Reaktionsmischung wurde eine NMR-Probe entnommen. ^{11}B-NMR (n-Hexan): δ = -18,8 ppm breites Signal, 9,9-Dihydrido-9-BBN-at, -25,0 ppm, 9,9-Bis(trimethylsilyl)-9-BBN-at. Das n-Hexan wurde im Vakuum (50 Torr) abkondensiert. Das zurückbleibende Produktgemisch wurde in THF aufgenommen. Das NMR-Spektrum der Lösung ist in Abb. 2.7 gezeigt. ^{11}B-NMR (THF): δ = -17,3 ppm, Triplett $^1J[^{11}B,^1H]$ = 74 Hz, 9,9-Dihydrido-9-BBN-at, -25,5 ppm, 9,9-Bis(trimethylsilyl)-9-BBN-at.
Die weitere Aufarbeitung der Produkte gelingt durch Methanolyse des Dihydridoborates und Kristallisation des Silylborates. Da letzteres aber ebenso auf anderem Wege gut zugänglich ist (Versuch 12), empfiehlt sich diese Umsetzung zur Darstellung von 9,9-Bis(trimethylsilyl)-9-BBN-at nicht.

Versuch 26: Darstellung von Bis(dimethylamino)-trimethylsilylboran, [35]

15 mmol $LiSiMe_3$ wurden in 22 ml n-Hexan auf -72°C gekühlt. Dann führte man 2,0 ml (14,9 mmol) $(Me_2N)_2BCl$ in 25 ml n-Hexan tropfenweise unter kräftigem Rühren zu. In 3 h wurde die Reaktionsmischung auf RT erwärmt. Nach Abtrennen des entstandenen Niederschlages kondensierte man das Lösungsmittel im Vakuum (50 Torr) ab. Das Produkt destillierte bei 62-64°C/8 Torr. Ausbeute: 1,3 g (51%) einer farblosen, klaren Flüssigkeit.

In der folgenden Tabelle ist die Zusammensetzung der Reaktionslösungen, die bei mehreren Ansätzen unter Variation der Versuchsbedingungen erhalten wurden, anhand der integrierten ^{11}B-NMR-Spektren zusammengestellt. Während in den Ansätzen 1, 2 und 3 nur die Temperatur geändert wurde, wurden im Ansatz 4 die Reihenfolge der Zugabe der Reaktanden umgekehrt und $LiSiMe_3$ im Überschuß (25%) zugegeben.

	% Gehalt an			
	35	36	37	38
1. Ansatz: Reaktionstemperatur $-72^{o}C$	70	15	15	--
2. Ansatz: Reaktionstemperatur $-60^{o}C$	38	31	31	--
3. Ansatz: Reaktionstemperatur $-30^{o}C$	10	4	45	41
4. Ansatz: Reaktionstemperatur $-78^{o}C$	3	2	49	46

Ansatzgrößen und Lösungsmittelmenge:

1. Ansatz: 15 mmol/ 47 ml n-Hexan
2. Ansatz: 20 mmol/ 45 ml n-Hexan
3. Ansatz: 58 mmol/ 96 ml n-Hexan
4. Ansatz: 24,2 mmol (3,25 g) $(Me_2N)_2BCl$ wurden vorgelegt und 32 mmol $LiSiMe_3$ zugegeben; 64 ml n-Hexan.

Versuch 27: Darstellung von Bis(trimethylsilyl)(dimethylamino)-boran, 36

28,5 mmol $LiSiMe_3$ wurden in 60 ml n-Hexan auf $-70^{o}C$ gekühlt und 1,50 ml (14,3 mmol) Me_2NBCl_2 (frisch destilliert), in 25 ml n-Hexan gelöst, in 15 Minuten unter kräftigem Rühren zugetropft. In 3 h wurde die Reaktionsmischung auf RT erwärmt und 15 h weiter gerührt. Über eine Umlauffritte wurde der entstandene Niederschlag (LiCl) 8 h extrahiert ($30^{o}C$/180 Torr). Nach Abkondensieren des Lösungsmittels (20 Torr) ging das Produkt bei $85^{o}C$/9 Torr über. Es wurden 2,05 g (71,5%) einer farblosen Flüssigkeit isoliert.

3,40 g (29,6 mmol) B-Dimethylamino-dioxoborolan wurden in 30 ml n-Hexan gelöst und bei RT 60 mmol $LiSiMe_3$ in 77 ml n-Hexan zugetropft. Nach 15 h wurde der Reaktionslösung eine NMR-Probe entnommen. ^{11}B-NMR (n-Hexan): δ = 58,9 ppm (70%), 36, -21,4 ppm (25%), 38, -13,5 ppm (5%), Zersetzungsprodukt von 38.

Der gebildete Niederschlag setzte sich sehr langsam ab. Die Extraktion des Produktes wurde dadurch erheblich erschwert; die Ausbeute betrug nach Destillation nur 0,57 g (9,5%). Auch in zwei weiteren Ansätzen bildete sich ein sehr feiner Niederschlag, der eine gute Extraktion des Silylborans vereitelte. Zudem addiert das gebildete Silylboran rascher weiteres $LiSiMe_3$ als das Aminoborolan. Das entstehende Silylborat 38 zerfällt weiter unter Bildung eines neuen Produktes (Versuch 28), was ebenfalls zu einer Ausbeuteminderung führt. Zur Darstellung von 36 ist deshalb die Umsetzung von $LiSiMe_3$ mit B-Dimethylamino-dioxoborolan weniger geeignet.

Versuch 28: Darstellung von Lithium-(dimethylamino)-tris(trimethylsilyl)borat, 38

1,3 g (6,5 mmol) $(Me_3Si)_2B\text{-}NMe_2$, 36, wurden in 10 ml n-Hexan gelöst und auf -30°C gekühlt. 7,0 mmol $LiSiMe_3$ in 10,3 ml n-Hexan wurden in 5 Minuten zugetropft, wobei sich sofort ein farbloser Niederschlag bildete. Ein ^{11}B-NMR-Spektrum der in der Kälte (-20°C) aufbewahrten Reaktionsmischung belegte die Bildung eines Borates (-22,0 ppm). In der Kälte wurde das n-Hexan abdekantiert und der Feststoff mehrmals mit Pentan gewaschen. Nach kurzem Trocknen im HV wurden 0,9 g (50%) des farblosen, mikrokristallinen Produktes isoliert. Schmp.: 97°C unter Gasentwicklung.

$C_{11}H_{33}BLiNSi_3$ (281,38) Ber.: C 46,95 H 11,82 N 4,98
Gef.: C 42,84 H 11,04 N 4,36

^{11}B-NMR (Benzol): δ = -21,7 ppm, $^1J[^{29}Si,^{11}B]$ = -54 Hz;

^1H-NMR (Benzol): δ = 0,18 ppm (9) Si-CH_3;
δ = 2,25 ppm (2) N-CH_3;

^{13}C-NMR (D_6-Benzol): δ = 5,37 ppm, $^1J[^{29}Si,^{13}C]$ = -46 Hz Si-CH_3;
δ = 48,20 ppm, N-CH_3;

Eine NMR-Probe wurde bei RT 14 Tage aufbewahrt. 38 reagierte in dieser Zeit vollständig weiter unter Bildung eines neuen Produktes.

^{11}B-NMR (D_6-Benzol): δ = -14,4 ppm;

^1H-NMR (D_6-Benzol): δ = 0,07 ppm (1), Quartett $^2J[^{11}B,^1H]$ = 4 Hz;
δ = 0,22 ppm (5);
δ = 1,85 ppm (2), Dublett $^3J[^1H,^1H]$ = 6 Hz;

^{13}C-NMR (D_6-Benzol): δ = 4,26 ppm, $^1J[^{29}Si,^{13}C]$ = -39 Hz;
δ = 46,90 ppm;

Versuch 29: Darstellung des sym. Bis(dimethylamino)-bis(trimethylsilyl)diboran(4), 39

Zu 2,0 g (11,6 mmol) Bis(dimethylamino)dichlordiboran(4), gelöst in 25 ml n-Hexan, tropfte man bei -70°C unter kräftigem Rühren 23,2 mmol $LiSiMe_3$ in 23,2 ml n-Hexan in 0,5 h zu. Nach langsamem Erwärmen auf RT wurde der gebildete Niederschlag (LiCl) abgefrittet und mit n-Hexan nachgewaschen. Die vereinten n-Hexan-Phasen wurden bei RT/50 Torr eingeengt. Aus dem Rückstand destillierten bei 43-47°C/0,3 Torr 2,05 g (70%) 39 als farblose Flüssigkeit über. (Lit.: 45-50°C/0,5 Torr[8])
Die Darstellung über das Bis(dimethylamino)dibromdiboran(4) (4,47 g (17,3 mmol) $B_2(NMe_2)_2Br_2$ / 34,6 mmol $LiSiMe_3$ / 60 ml n-Hexan) erfolgte in analoger Weise. Ausbeute: 2,7 g (61%) 39.

Versuch 30: Darstellung von B-Trimethylsilyl-dithiaborolan, 40

8,44 g (60,9 mmol) $(CH_2\text{-}S)_2BCl$ wurden in 50 ml n-Hexan auf -30°C gekühlt und unter kräftigem Rühren 62 mmol $LiSiMe_3$ in 98 ml n-Hexan in 1 h zugetropft. Es fiel ein farbloser Niederschlag aus. Der Reaktionslösung wurde eine NMR-Probe entnommen. ^{11}B-NMR (n-Hexan): δ= 72,4 ppm (72%), 40; 69,1 ppm (11%), 41; 64,2 ppm (17%), Bis(dithiaborolanyl)dithiaethen. Nach Abfritten des Niederschlages wurde die n-Hexan-Lösung bei RT/50 Torr eingeengt. Aus dem Rückstand destillierten bei 61°C/4 Torr 4,58 g (≈43%) 40 als farblose, ölige Flüssigkeit, die mit ca. 5% 41 verunreinigt war. (Lit.: 55-57°C/10^{-1}Torr[8]).

Versuch 31: Methanolyse von Bis(trimethylsilyl)-(dimethylamino)-boran, 36

1,0 g (5,0 mmol) 36 wurden in 10 ml n-Hexan gelöst und auf -20°C gekühlt. 0,16 g (5,0 mmol) MeOH wurden unter kräftigem Rühren zupipettiert. Bei langsamem Erwärmen auf RT fiel ein farbloser Niederschlag aus. Die Reaktionsmischung wurde auf -50°C gekühlt und das Lösungsmittel abpipettiert. Nach kurzem Trocknen im HV wurden 0,89 g (73%) des farblosen, mikrokristallinen Festproduktes

isoliert. Die Substanz beginnt bei 55°C zu Schmelzen. Bei 72°C setzt Gasentwicklung ein. Bei 40°C/10^{-1}Torr sublimiert der Feststoff unter teilweiser Zersetzung.

$C_9H_{28}BNOSi_2$ (233,31) Ber.: N 6,00 B 4,63
Gef.: N 5,28 B 4,60
Die C,H-Analyse scheiterte, da die Probe sich beim Einführen in den Verbrennungsoffen explosionsartig zersetzte.

IR (Nujol): 3075s, 2940ss, 2460m, 1470s, 1250s, 1240s, 1090s, 1018m, 850s, 825s, 735m, 720m, 665m, 605m, 478m, 410w;

MS:

m/e:			
201	M'^+ von 36	9 %	
188	M'^+ von 43	100 %	
173	M'^+ (43) - 15	29 %	
131	$Me_5Si_2^+$	3 %	
115	M'^+ (43) - 73	40 %	15 eV - Spektrum
73	Me_3Si^+	3 %	
45	Me_2NH^+	48 %	

Vergleich des berechneten und gemessenen Isotopenmusters für M'^+: Siehe Abb. 3.2 ; Angaben isotopenbereinigt für ^{28}Si, ^{11}B, ^{13}C.

Metastabile Peaks im 70 eV - Spektrum:

metastabiler Peak	Mutterion	Tochterion	Neutralteilchen
159,0	188	173	15 CH_3'
99,3	173	131	42 CH_3OB
46,5	115	73	42 CH_3OB
30,3	115	59	56 C_2H_5OB
27,8	73	45	28 C_2H_4

Thermolyse: Die Reinsubstanz wurde ohne Lösungsmittel 0,5 h auf 90°C erhitzt. Die Substanz schmolz und Gasentwicklung trat ein (Me_2NH). Für eine NMR-Messung wurde die Substanz in Benzol aufgenommen:

^{11}B-NMR (Benzol): δ = 58,5 ppm (32%), 36; 33,5 ppm (21%), 42? 17,4 ppm (4%), $B(OMe)_3$; 4,0 ppm (32%); -12,1 ppm (11%), Dublett $^1J[^{11}B,^1H]$ = 85 Hz; ^1H-NMR (Benzol): δ = 2,92 ppm (ca. 30%), 36; 0,49 ppm, Methylsilylsignale mit mehreren Schultern.

Sauere Methanolyse: In einem NMR-Versuch wurde 36 mit einer 1:1-Mischung von HCl und HOMe in Et_2O umgegesetzt. In unspezifischer Reaktion bildete sich eine breite Produktpalette.

Mit tert.-Butyllithium reagierte in einem NMR-Versuch 44 unter quantitativer Rückbildung von 36.

Versuch 32: Darstellung des Dimethylmethoxyboran-Dimethylamin Adduktes, 45

0,73 g (10,0 mmol) Me_2BOMe wurden in 10 ml n-Hexan gelöst und auf -196°C eingefroren. Ein Überschuß Me_2NH wurde aufkondensiert. Beim Auftauen der Reaktionsmischung fiel ein farbloser Niederschlag aus. Bei -30°C wurde das Lösungsmittel und das überschüssige Me_2NH im Vakuum (1 Torr) abkondensiert. Zurück blieben 1,15 g (95%) des farblosen, reinen Festproduktes. Die Substanz ist nur unter 0°C längere Zeit haltbar. Bei RT tritt in wenigen Stunden vollständige Zersetzung ein.

^{11}B-NMR ($DCCl_3$): δ= 28,2 ppm (44,6 ppm (4%), Me_2BNMe_2);
^{1}H-NMR ($DCCl_3$): δ= 3,75 ppm (1), 3,35 ppm (3), 2,36 ppm (6), -0,12 ppm (6);
^{13}C-NMR ($DCCl_3$): δ= 50,6 ppm, 36,9 ppm,
-20°C 2,4 ppm, $^{1}J[^{13}C,^{11}B]$= 38 Hz;

Die Umsetzung des Adduktes mit Trimethylsilyl-lithium im NMR-Versuch führte zur Bildung von Me_2BNMe_2 (δ^{11}B = 45,2 ppm) als Hauptprodukt. Neben zwei kleinen, sehr breiten Signalen (14,6 und 9,0 ppm) trat im ^{11}B-NMR-Spektrum der Reaktionsmischung ein Boratsignal (-5,4 ppm) auf. Möglicherweise handelt es sich hier um ein Silylaminoborat.

Versuch 33: Umsetzung von B-Trimethylsilyl-dithiaborolan mit Methyl- und n-Butyllithium

In einem NMR-Röhrchen wurden wenige Tropfen B-Trimethylsilyl-dithiaborolan in n-Hexan gelöst und ein Unterschuß LiMe in Et_2O zupipettiert. In analoger Weise erfolgte die Umsetzung mit n-Butyllithium. Nachfolgend sind die ^{11}B-NMR-Daten der Reaktionslösungen aufgeführt:

^{11}B-NMR-Spektren der Umsetzungen

LiMe + 40 δ [ppm]	Li^{n}But + 40 δ [ppm]
86,3 (1) Trialkylboran	86,9 (2) Trialkylboran
71,1 (2) 40	72,2 (4) 40
-5,2 / -16,3 sehr klein	
-21,0 (1) $LiBMe_4$	-17,0 (1) LiB^nBut_4
-26,9 (1) $Li[Me_3B\text{-}SiMe_3]$	-23,4 (2) $Li[^nBut_3B\text{-}SiMe_3]$

Versuch 34: Umsetzung von B-Trimethylsilyl-dithiaborolan mit tert.-Butyllithium

2,43 g (13,8 mmol) 40 wurden in 20 ml n-Hexan gelöst und auf -60°C gekühlt. Unter kräftigem Rühren wurden 27,6 mmol tert.-Butyllithium in 18,4 ml Pentan in 0,5 h zugetropft. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch langsam auf RT erwärmt, der gebildete Niederschlag abgefrittet und die n-Hexan-Lösung bei RT/50 Torr weitgehend eingeengt. ^{11}B-NMR der konzentrierten Reaktionslösung: δ = 88,8 ppm, breites Hauptsignal (Alkylboran), 85,7 ppm, scharfes Signal (vermutlich $^tBut_2BMe$[23]), bereits im Ausgangsprodukt 40 war B-Methyl-dithiaborolan enthalten), 83,2 und 78,8 ppm, kleine Signale (möglicherweise $Me_3Si\text{-}CH_2\text{-}BR_2$ etc.). Nach Abzug aller leichtflüchtigen Komponenten bei RT/10^{-3}Torr blieb ein öliges Produkt zurück, dessen ^{11}B-NMR nur ein Signal bei 89 ppm, dessen ^{1}H-Spektrum dagegen mehrere Signale im Bereich der Alkyl- und Methylsilylprotonen enthielt. Eine massenspektroskopische Untersuchung deutete auf keine definierte Verbindung hin.

Versuch 35: Umsetzung von Dimethoxy(trimethylsilyl)boran mit tert.-Butyllithium

0,3 g (2,0 mmol) $Me_3Si\text{-}B(OMe)_2$, 42, wurden in 10 ml n-Hexan gelöst und auf -20°C gekühlt. 4,0 mmol tert.-Butyllithium in 2,5 ml Pentan wurden zupipettiert. Beim langsamen Erwärmen fiel bei ca. 10°C ein farbloser Niederschlag aus. Der Reaktionslösung wurde eine NMR-Probe entnommen; ^{11}B-NMR (n-Hexan): δ = 88,5 ppm (82%), Trialkylboran; 52,0 ppm (6%), Dialkylalkoxyboran; -20,1 ppm (12%) Triplett $^1J[^{11}B,^1H]$ = 66 Hz. Nach Abtrennen des Niederschlages

wurde das Lösungsmittel bei RT/50 Torr abkondensiert und das Produkt in einer Schmitt-Apparatur bei 47-48°C/10^{-2}Torr destilliert. Es wurden 0,21 g eines viskosen Öles erhalten. Das Protonenspektrum in Benzol zeigte mehrere unaufgelöste Signale im Alkylbereich (0,9 - 1,2 ppm) und zwei sehr scharfe Methylsilyl-Signale bei 0,03 und 0,06 ppm. Offenbar war dasselbe Produkt wie bei der Umsetzung in Versuch 34 entstanden.

Versuch 36: Umsetzung von Bis(dimethylamino)bis(trimethylsilyl)-diboran(4), 39 mit Halogenboranen

Für einen NMR-Versuch wurden 0,154 g (0,6 mmol) 39 in 0,2 ml $DCCl_3$ gelöst und auf -196°C eingefroren. 0,114 ml (1,20 mmol) BBr_3 wurden zupipettiert und das Reaktionsgemisch nach dem Auftauen sofort kräftig geschüttelt. Von der braunen Reaktionslösung wurde bei -40°C ein ^{11}B-NMR-Spektrum aufgenommen:

δ = 83,8 ppm; sehr breit	(21%)	(a)
δ = 63,4 ppm; $MeBBr_2$	(4%)	(b)
δ = 25,0 ppm; Me_2N-BBr_2	(64%)	(c)
δ = -2,1 ppm;	(11%)	(d)

Mit zunehmender Temperatur nahm die Signalintensität von (a) sehr rasch ab. Bei +20°C waren nur noch Spuren von (a) zu erkennen. Nach 16 h waren bei RT Me_2BBr und $Me(Me_2N)BBr$ neben einer Vielzahl nicht zuordenbarer tetrakoordinierter Borverbindungen entstanden. Das Protonenspektrum deutete die Bildung von $BrSiMe_3$ an.

In einem weiteren NMR-Versuch, der in analoger Weise durchgeführt wurde, wurden bei -50°C 1,20 mmol $PbMe_4$ zugegeben. Die Bildung eines alkylierten Produktes bei tiefer Temperatur wurde jedoch nicht beobachtet. (a) zerfiel, wie oben beschrieben wurde.

Für einen weiteren NMR-Versuch wurden 0,146 g (0,57 mmol) 39 auf -78°C gekühlt und 0,106 g (0,57 mmol) $MeBBr_2$ vorsichtig zupipettiert. Beim Durchmischen in der Kälte färbte sich die Reaktionsmischung braun. Nach Zugabe von ca. 0,1 ml n-Hexan wurden von der Probe, bei -50°C beginnend, ^{11}B-NMR-Spektren aufgenommen. Neben einem breiten Signal bei 80 ppm war in der Kälte das Hauptsignal bei 38 ppm, das dem Reaktionsprodukt $Me(Me_2N)BBr$ zuzuordnen ist, zu beobachten. Daneben traten in geringer Intensität Signale für vierfachkoordinierte Borverbindungen auf. Beim Erwärmen auf -20°C

hatte das Signal bei 80 ppm bereits deutlich an Intensität verloren und ein neues Signal bei 60 ppm trat auf. Nach 16 h wurde die Probe bei RT nochmals vermessen. Neben dem Signal für das $Me(Me_2N)BBr$ (36,8 ppm) waren zwei weitere, nicht eindeutig zuordenbare Signale im ^{11}B-NMR-Spektrum (58,9 und 43,7 ppm) zu erkennen.

Versuch 37: Darstellung von 9-Tris(trimethylsilyl)silyl-9-BBN, 47

1,17 g (7,5 mmol) 9-Cl-9-BBN wurden in ca. 10 ml Toluol gelöst und auf -60°C gekühlt. 3,55 g (7,5 mmol) $LiSi(SiMe_3)_3 \cdot 3$ THF, 46, wurden in 15 ml Toluol langsam zugetropft und die Reaktionsmischung in 3 h auf RT erwärmt. Nach weiteren 12 h Rühren bei RT wurde das Toluol abkondensiert (RT/1 Torr) und das zurückbleibende Festprodukt bei 70-80°C/10^{-3} Torr sublimiert. 0,7 g (25,4%) des wachsartigen Silylborans wurden isoliert. (Durch Senkung der Reaktionstemperatur auf -78°C sollte sich die Ausbeute noch wesentlich steigern lassen.) Das an der Luft rauchende Festprodukt schmilzt bei 135-140°C.

$C_{17}H_{41}BSi_4$ (368,67) Ber.: C 55,39 H 11,21
Gef.: C 54,33 H 11,23
Molmasse 368 (massenspektr.)

Massenspektrum (15 eV)

m/e:		
368	M'+	53 %
353	M'+ - 15	2 %
247	$Si(SiMe_3)_3$'+	76 %
232	Si_4Me_8'+	100 %
174±1	Si_3Me_6'+ ± 1	54 %
73	$SiMe_3^+$	6 %

metastabiler Peak (70 eV)	Mutterion	Tochterion	Neutralteilchen
146,5	368	247	136 9-Me-9-BBN
145,5	174	159	15 Me'
121,0	247	173	73 $SiMe_3$'

m/e-Angaben isotopenbereinigt für ^{28}Si, ^{11}B, ^{13}C.

Versuch 38: Darstellung von Tris(trimethylsilyl)silyl-dimethylboran, 48

5,2 g (11,0 mmol) $LiSi(SiMe_3)_3 \cdot 3$ THF wurden in 20 ml Toluol gelöst, auf -60°C gekühlt und unter kräftigem Rühren in 1,5 h 1,33 g (11,0 mmol) Me_2BBr in 15 ml Toluol zugetropft. In 2 h ließ man die Reaktionsmischung auf 0°C erwärmen. Das ^{11}B-NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigte, daß neben 90 % 48 zu 10 % Etherspaltprodukt entstanden war. Das Toluol wurde abkondensiert (RT/10^{-1}Torr), der zurückbleibende Feststoff in 50 ml n-Hexan aufgenommen und das entstandene LiBr abgetrennt. Nach Abziehen des n-Hexan (RT/50 Torr) wurde der feste Rückstand bei 50°C/10^{-3}Torr sublimiert. Es wurden 1,8 g (56,7%) 48 als farbloses, kristallines Festprodukt isoliert. An der Luft entzündet sich 48 spontan. Bei RT tritt langsame Zersetzung ein.

$C_{11}H_{33}BSi_4$ (288,54) Ber.: C 45,79 H 11,53
Gef.: C 46,42 H 11,74

Das Festprodukt wurde bei RT 8 Wochen aufbewahrt. In diesem Zeitraum hatte sich die Substanz vollständig zersetzt. Das ^{11}B-NMR-Spektrum der Zerfallsprodukte deutete auf die Bildung von Alkylboranen hin (δ = 70 - 88 ppm unaufgelöster Signalberg).

Versuch 39: Umsetzung von Bis(tert.-butyl)halogenboran mit Tris(trimethylsilyl)silyl-lithium

1,72 g (3,67 mmol) $LiSi(SiMe_3)_3 \cdot 3$ THF wurden in 15 ml n-Hexan gelöst, auf -78°C gekühlt und unter kräftigem Rühren 0,62 g (3,87 mmol) Bis(tert.-butyl)chlorboran in 20 ml n-Hexan in 0,5 h zugetropft. Nach langsamem Erwärmen und 8 h Rühren bei RT wurde der gebildete Niederschlag abgetrennt. ^{11}B-NMR-Spektrum der Reaktionslösung: δ = 107,3 ppm (2); 53,1 ppm (1) Etherspaltprodukt. Nach Abziehen des Lösungsmittels (RT/50 Torr) wurde aus dem zurückbleibenden Öl bei 90°C/10^{-3}Torr ein leicht öliger Feststoff sublimiert. Das ^{11}B-NMR-Spektrum deutete auf die völlige Zersetzung des ursprünglich gebildeten Silylboranes hin.

In einem weiteren Ansatz (1,75 g (3,68 mmol) $^tBut_2BCl$/ 0,62 g (3,88 mmol) $LiSi(SiMe_3)_3 \cdot 3$ THF) wurde bei -78°C in n-Hexan quantitativ das silylierte Produkt ($\delta^{11}B$ = 107,1 ppm) ohne Nebenprodukte gebildet. In drei Tagen zersetzte sich das Silylboran allerdings in n-Hexan-Lösung bei RT vollständig.

Versuch 40: Umsetzung von Methyldibromboran mit Tris(trimethylsilyl)silyl-lithium

Es wurden zwei Ansätze unterschiedlicher Stöchiometrie durchgeführt:

a) Ansatz $MeBBr_2$ + 46 im Molverhältnis 1:1

7,07 g (15,0 mmol) $LiSi(SiMe_3)_3 \cdot 3$ THF, 46, wurden in 40 ml Toluol gelöst und auf -78°C gekühlt. Beim Zutropfen von 1,43 ml (15,0 mmol) $MeBBr_2$ in 15 ml Toluol unter kräftigem Rühren innerhalb 0,5 h setzte sofort heftige Reaktion ein. In 3 h wurde die Reaktionslösung auf RT erwärmt. Im ^{11}B-NMR-Spektrum der Reaktionslösung wurden zwei Signale bei δ = 66 ppm (1) und 31 ppm (2) beobachtet. Der bei der Reaktion gebildete Niederschlag (0,86 g ≙ 136 % bez. auf LiBr) wurde abgetrennt und das Toluol abkondensiert (RT/10^{-1}Torr). Im Kondensat war neben Toluol lediglich THF enthalten (^{1}H-NMR). Der ölige Rückstand wurde im HV erhitzt. Bei 66-68°C/10^{-3}Torr sublimierten 1,2 g (3,7 mmol) farbloses, mikrokristallines $BrSi(SiMe_3)_3$ [168] aus dem Substanzgemisch hoch, das aufgrund des Massenspektrums eindeutig belegt werden konnte. Der Rückstand destillierte bei 121°C/10^{-3}Torr. Bei der Redestillation wurden nochmals 0,4 g (1,2 mmol) $BrSi(SiMe_3)_3$ abgetrennt. In der Vorlage fand sich 1 g einer farblosen, hochviskosen Flüssigkeit.

^{1}H-NMR (ohne LM): Das Spektrum zeigt zwei Ethoxygruppensignale und zwei Methylsilylsignale im jeweiligen Verhältnis 1:1. Die Intensitäten einer Ethoxy- zu einer Methylsilylgruppe verhalten sich wie 24 : 9. ^{11}B-NMR (ohne LM): δ = 33,5 ppm, ein breites Signal. Das Massenspektrum der Substanz zeigte typische Isotopenmuster für ein B,Br,Si- (m/e = 251, 100%) und ein B,Br_2,Si-haltiges Fragment (m/e = 317, 17%) im 70 eV - Spektrum (isotopenbereinigt).

Massenspektrum von $BrSi(SiMe_3)_3$ (15 eV):

m/e	328 (M'+)	313	255	174	159	131/129	116/115	73
%	24,5	8,6	6,7	100	20	11	7,5	5,8

Massenangaben isotopenbereinigt für ^{81}Br, ^{28}Si, ^{13}C.

^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 0,24 ppm

b) Ansatz $MeBBr_2$ + 46 im Molverhältnis 1:2
6,0 g (12,7 mmol) 46 wurden in 25 ml Toluol gelöst, auf -78°C gekühlt und 0,61 ml (6,35 mmol) $MeBBr_2$ in 20 ml Toluol in 0,5 h unter kräftigem Rühren zugetropft. Im ^{11}B-NMR-Spektrum der Reaktionslösung traten bei δ = 65,5 ppm und 29,9 ppm zwei Signale im Intensitätsverhältnis 8:1 auf. Das Toluol wurde abkondensiert (RT/1 Torr). Neben Toluol war lediglich THF im Kondensat enthalten. Der feste Rückstand wurde in n-Hexan aufgeschlämmt, der unlösliche Teil (1,31 g ≙ 119 % bez. auf LiBr) wurde abgetrennt, das Lösungsmittel abkondensiert und das zurückbleibende Öl (4,8 g) im HV erhitzt. Bei 66-68°C/10^{-3}Torr sublimierte $BrSi(SiMe_3)_3$ zusammen mit einer an der Luft entzündlichen Substanz hoch. Bei 150°C/10^{-3}Torr destillierte der Großteil des öligen Produktes. Das ^{11}B-NMR-Spektrum in n-Hexan enthielt die beiden Signale im gleichen Verhältnis wie in der Reaktionslösung. Eine weitere Untersuchung wurde bisher nicht durchgeführt.

Versuch 41: Umsetzung von Alkoxy- und Alkylthioboranen mit 46

Die Umsetzungen wurden nur im NMR-Maßstab durchgeführt.

a) Reaktion mit $B(OMe)_3$

46 wurde in Toluol gelöst und $B(OMe)_3$ zupipettiert. Im ^{11}B-NMR-Spektrum trat ein Signal bei δ = 3,3 ppm auf, das dem Lithium-tris(trimethylsilyl)silyl-trimethoxyborat, $Li[(Me_3Si)_3Si-B(OMe)_3]$ zugeordnet werden kann. Eine Schulter bei 2,6 ppm deutet die Bildung von $LiB(OMe)_4$ an. Kurzes Erwärmen auf 50°C änderte nichts an der Produktzusammensetzung. Im ^{1}H-NMR-Spektrum waren neben dem im Überschuß vorhandenen 46 (0,43 ppm) die Signale des Borates (3,5 ppm, OCH_3 und 0,31 ppm, $Si(CH_3)_3$) zu erkennen. Auch nach längerem Stehen und kurzem Erhitzen auf 100°C änderten sich die Signalintensitäten nicht.

b) Reaktion mit $MeB(OMe)_2$

46 wurde in Toluol gelöst und ca. 1/3 Moläquivalent von $MeB(OMe)_2$ zupipettiert. Im ^{11}B-NMR-Spektrum trat neben dem Signal für das Ausgangs rodukt (30,0 ppm) ein Signal bei 8,5 ppm auf, das dem Lithium-tris(trimethylsilyl)silyl-methyl-dimethoxyborat zugeordnet werden kann. Im ^{1}H-NMR-Spektrum wurde neben dem Signal für 46

(0,47 ppm) ein weiteres bei 0,21 ppm zu erkennen. Die Probe wurde 3 h auf 90°C erhitzt und erneut spektroskopisch untersucht. Im ^{1}H-NMR-Spektrum war nur noch das Signal bei 0,21 ppm zu beobachten.

c) Reaktion mit B-Trimethylsilyl-dithiaborolan, 40

Zu einer Aufschlämmung von 46 in n-Hexan/C_6D_6 wurde etwas 40 zupipettiert. Die Probe wurde drei Tage bei RT aufbewahrt. Wie das ^{11}B-NMR-Spektrum zeigte, trat keine Reaktion ein.

Versuch 42: Umsetzungen von Trialkylboranen mit Tris(trimethylsilyl)silyl-lithium, 46

a) Reaktion mit BMe_3

2,0 g (4,25 mmol) 46 wurden in 15 ml Toluol bei -196° eingefroren. 4,24 mmol BMe_3 wurden im HV aufkondensiert. In 15 Minuten wurde die Reaktionsmischung auf RT erwärmt. Das ^{11}B-NMR-Spektrum der Reaktionslösung deutete die nahezu quantitative Bildung des Lithium-tris(trimethylsilyl)silyl-trimethylborates, 51, an: δ = -17,85 ppm; ca. 5 % $LiBMe_4$ (-20,4 ppm). ^{1}H-NMR: Neben THF-Signalen waren bei δ= 0,55 ppm ein scharfes Singulett und bei 0,3 ppm ein kleines, breites Signal für die B-CH_3-Protonen zu erkennen. Das Toluol wurde abkondensiert (RT/1 Torr) und der ölige Rückstand mit n-Hexan versetzt. Offenbar war das Borat in n-Hexan weitgehend unlöslich. Beim Erhitzen bis zum Siedepunkt des Lösungsmittels ging ein Großteil des Produktes in Lösung. Der Feststoff, der bei langsamem Erkalten wieder ausfiel, hatte sich, wie das NMR-Spektrum in benzolischer Lösung zeigte, teilweise zersetzt. Eine weitere Aufarbeitung wurde daher nicht durchgeführt.

b) Reaktion mit 9-Me-9-BBN

In einem NMR-Versuch wurde 46 in Toluol gelöst und in geringem Überschuß 9-Me-9-BBN zupipettiert. Die NMR-Daten sprechen für die glatte Bildung des 9-Tris(trimethylsilyl)silyl-9-methyl-9-BBN-at-Ions: δ^{11}B = -8,9 ppm; δ^{1}H = 0,55 und 0,25 ppm (B-CH_3).

Versuch 43: Darstellung von Lithium-9-tris(trimethylsilyl)-silyl-9-hydrido-9-BBN-at, 52

5,15 g (10,9 mmol) 46 und 1,33 g (10,9 mmol) 9-BBN wurden bei RT zusammen in 40 ml n-Hexan gerührt. Nach ca. 2,5 h fiel ein kräftiger Niederschlag aus. 15 h später wurde das ausgefallene Produkt von n-Hexan abgetrennt, mit Et_2O aufgeschlämmt und das Unlösliche abgefrittet. Nach Abziehen des Ethers (RT/100 Torr) vom Filtrat wurden 4,8 g (74%) 52·3THF als farbloser Feststoff isoliert.

Analyse: 0,8069 g (1,36 mmol) der Substanz wurden in 25 ml 0,1 n HCl hydrolisiert und mit 0,1 n NaOH auf pH = 7 zurücktitriert. Verbrauch: 12,5 ml 0,1 n HCl ≙ 1,25 mmol 52 · 3 THF ($C_{29}H_{66}BLiO_3Si_4$ 592,56) ≙ 91,9% d. Th.

IR: 2970s, 2945s, 2800sh, 2080m, 1460m, 1235s, 1040s, 887m, 860sh, 830s, 673m, 620m, 417m; in Nujol.

Versuch 44: Darstellung von Tris(trimethylsilyl)silyl-bis(dimethylamino)boran, 53

4,52 g (9,6 mmol) 46 wurden in 50 ml n-Hexan gelöst und auf -10°C gekühlt. Unter kräftigem Rühren und langsamem Erwärmen auf RT fügte man in 15 Min. 1,29 g (9,6 mmol) Bis(dimethylamino)chlorboran in 15 ml n-Hexan tropfenweise zu. Bei RT wurde 1 h weitergerührt und anschließend der entstandene Niederschlag (0,53 g ≙ 130 % bez. auf LiCl) von der Lösung abgetrennt. Nach Abkondensieren des n-Hexans (RT/50 Torr) destillierten aus dem zurückbleibenden Öl bei 80°C/10^{-3} Torr 2,7 g (81%) des farblosen, reinen Produktes. Die sehr luft- und hydrolyseempfindliche Substanz schmilzt bei 123-125°C.

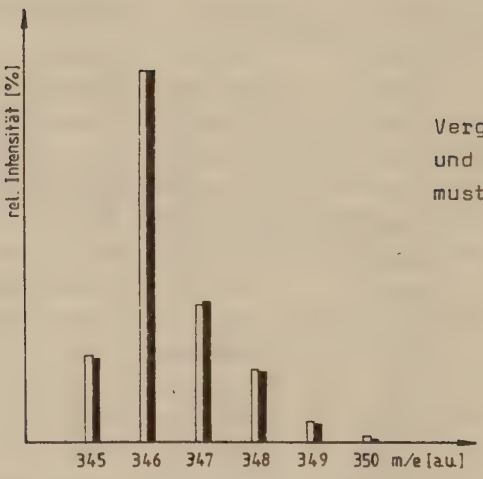
$C_{13}H_{39}BN_2Si_4$ (346,62) Ber.: C 45,05 H 11,34
Gef.: C 43,56 H 10,71
Molmasse 346 (massenspektr.)

Massenspektrum von 53

	m/e	70 eV	15 eV
$Me_9Si_4B(NMe_2)_2'^+$	346	1,48 %	9,59 %
$Me_8Si_4B(NMe_2)_2^+$	331	2,42 %	1,07 %
$Me_9Si_4B(NMe_2)^+$	302	0,20 %	-
$Me_8Si_4B(NMe_2)H^+$	288	0,13 %	-
$Me_6Si_3B(NMe_2)_2^+$	273	0,60 %	0,19 %
$Me_9Si_4H'^+$	248	0,13 %	-
$Me_6Si_3B(NMe_2)H'^+$	230	1,48 %	-
$Me_6Si_3B(NMe_2)^+$	229		
$Me_6Si_3'^+$	174	1,95 %	-
$Me_5Si_3CH_2^+$	173		
$Me_6Si_3B(NMe_2)H'^+$	170	1,34 %	-
$Me_5Si_3H'^+$	160	2,62 %	-
$Me_5Si_3^+$	159		
$Me_5Si_2^+$	131	2,42 %	-
Me_4SiCH^+	129		
$Me_4Si_2'^+$	116	2,28 %	-
$Me_3Si_2CH_2^+$	115		
$B(NMe_2)_2^+$	99	100,00 %	100 %
Me_3Si^+	73	12,08 %	-
Me_2SiH^+	59	2,48 %	-
$B(NMe_2)H^+$	56	10,60 %	-
$MeSiH_2^+$	45	2,42 %	-

metastabiler Peak m/e	Mutterion m/e	Tochterion m/e	Neutralteilchen m/e	
250,5	331	288	43	$Me-N=CH_2$
193,8	273	230	43	"
145,5	174	159	15	CH_3'
126,4	229	170	59	Me_2SiH'
31,8	99	56	43	$Me-N=CH_2$
27,8	73	45	28	C_2H_4

Massenangaben isotopenbereinigt für ^{28}Si, ^{13}C, ^{11}B;



Vergleich des beobachteten und berechneten Isotopenmusters: Molekülpeak von 53

Versuch 45: Darstellung von Bis[tris(trimethylsilyl)silyl]-(dimethylamino)boran, 54

11,96 g (25,4 mmol) 46 wurden in 60 ml n-Hexan gelöst, auf -75°C gekühlt und in 20 Minuten unter kräftigem Rühren 1,60 g (12,7 mmol) Me_2NBCl_2 in 20 ml n-Hexan zugetropft. Nach langsamem Erwärmen wurde die Reaktionsmischung 15 h bei RT weitergerührt. Nach Abtrennen des Niederschlages wurde die Lösung auf 2/3tel ihres Volumens eingeengt (RT/50 Torr). Bei -25°C kristallisierte 54 aus. Nach Abtrennen der Mutterlauge und Trocknen im HV wurden 5,65 g (81%) perlmutartig glänzender Kristallblättchen isoliert. Die an der Luft rasch hydrolisierende Substanz schmilzt bei 171-174°C.

$C_{20}H_{60}BNSi_8$ (550,21) Ber.: C 43,66 H 10,99 N 2,55
Gef.: C 42,13 H 10,46 N 2,44

Versuch 46: Methanolyse von 53 und 54

a) Methanolyse von 53

In einem NMR-Versuch wurde 53 in n-Hexan gelöst und Methanol im Überschuß zupipettiert. Es trat keine Reaktion ein. Nun wurde 15 Minuten auf 45°C erwärmt und anschließend erneut ein ^{11}B-NMR-Spektrum aufgenommen. Es hatte eine extensive Reaktion stattge-

funden, wie die Messung des ^{11}B-NMR-Spektrums ergab:
δ = 38,9 ppm, 53, 37,3 ppm Schulter (?) (42%);
δ = 27,6 ppm, $B(NMe_2)_3$ (6%);
δ = 21,5 ppm, $Me_2N\text{-}B(OMe)_2$ (8%);
δ = 18,6 ppm, $B(OMe)_3$ (44%).

b) Methanolyse von 54

In einem NMR-Versuch wurde 54 in $DCCl_3$ gelöst und Methanol im Überschuß zupipettiert. Es trat keine Reaktion ein. Nach Erwärmen der Reaktionsmischung auf 80°C (0,5 h) wurde die Probe erneut vermessen: ^{11}B-NMR ($CDCl_3$): δ = 36,6 ppm (1), 18,5 ppm (1), $B(OMe)_3$.

Versuch 47: Darstellung von Bis[tris(trimethylsilyl)silyl]-methoxyboran, 55

1,15 g (2,1 mmol) 54 wurden in 20 ml n-Hexan gelöst, auf -50°C gekühlt und eine Lösung von 2,1 mmol HCl und 2,1 mmol HOMe in 3,32 ml Et_2O langsam unter kräftigem Rühren zugetropft. Das Kühlbad wurde entfernt und die Reaktionsmischung bei RT 0,5 h weiter gerührt. Der entstandene Niederschlag wurde abgetrennt. Beim Einengen der Lösung (RT/100 Torr) kristallisierte das Produkt aus. Nach Trocknen im HV wurden 1,06 g (94%) des farblosen, kristallinen 55 isoliert.

$C_{19}H_{57}BOSi_8$ (537,16) Ber.: C 42,48 H 10,70
Gef.: C 42,44 H 10,63

Versuch 48: Umsetzungen von Bis[tris(trimethylsilyl)silyl]-methoxyboran, 55, mit Lithium-alkylen

a) Reaktion mit Methyllithium

In einem NMR-Versuch wurde 55 in Benzol gelöst und ein Unterschuß von LiMe in Et_2O zupipettiert. Das ^{11}B-NMR-Spektrum enthielt neben dem Signal für 55 ein Boratsignal (-20,5 ppm). Nach Zugabe weiteren LiMe's war lediglich das Boratsignal zu beobachten.

b) Reaktion mit tert.-Butyllithium

In einem NMR-Versuch wurde 55 in Benzol gelöst und tert.-Butyllithium in Pentan zupipettiert. Nachdem bei RT zunächst keine Reaktion eintrat, wurde die Reaktionsmischung auf 60°C (ca. 10 Min.)

erwärmt. Neben Ausgangsprodukt enthielt die Probe mehrere Borate: ^{11}B-NMR (Benzol/Pentan): δ = 83 ppm (2), 55, -12,8 ppm (1), -20,9 ppm (sehr klein), -30,2 ppm (3), Triplett $^{1}J[^{11}B,^{1}H]$ = 79 Hz, -46,5 ppm (1), Multiplett aufgrund B-H-Kopplung, $^{1}J[^{29}Si,^{11}B]$ = -60 Hz; eine Zuordnung läßt sich nicht geben.

c) Reaktionen mit Trimethylsilyl-lithium, 1

In einem NMR-Versuch wurde 55 in n-Hexan gelöst und 1, in n-Hexan gelöst, im Unterschuß zupipettiert. Bei RT trat auch bei weiterer Zugabe von 1 keine Reaktion ein. Ca. 5 Minuten wurde die NMR-Probe auf 68°C erhitzt. Die gelbgrüne Färbung der $LiSiMe_3$-Lösung verblaßte. Das ^{11}B-NMR-Spektrum bestätigte die Bildung höher silylierter Borate, deren Zuordnung allerdings nicht exakt möglich ist: $\delta^{11}B$ = 82,8 ppm, 55, -14,6 ppm, $^{1}J[^{11}B,^{1}H]$ = 96 Hz, -44,8 ppm, -53,2 ppm (-42,9 und -53,2 ppm, sehr klein).

Zu den Versuchen 49 - 53:

An dieser Stelle wird die Versuchsdurchführung beschrieben. Die NMR-Daten sind in den Tabellen 5.1 und 5.2, die Produktkonzentrationen in der Tabelle nach Versuch 53 zusammengefaßt.

Versuch 49: Umsetzung von Methyllithium mit BH_3-THF

14,4 mmol BH_3-THF in 7,24 ml THF wurden auf -70°C gekühlt und unter kräftigem Rühren 14,4 mmol LiMe in 14,4 ml Et_2O in 0,3 h zugetropft. Die Reaktionslösung wurde anschließend langsam auf -20°C erwärmt und NMR-spektroskopisch untersucht.

Versuch 50: Umsetzung von Trimethylsilylmethyl-lithium mit BH_3-THF

1,23 g (10,0 mmol) Me_3Si-CH_2Cl wurden in 5 ml Et_2O gelöst und zu einer Suspension von 0,95 g (140 mmol) Lithiumgranulat in 20 ml Et_2O bei -50°C zugetropft. Unter langsamem Erwärmen auf max. -20°C reagierte das Chlorid in ca. 1 h vollständig zu Me_3Si-CH_2Li ab. ^{1}H-NMR (Et_2O): δ = -0,08 ppm (9), -2,06 ppm (2), rel. Et_2O (1,14 ppm). Nach raschem Abfritten des entstandenen Niederschlages und des überschüssigen Lithiumgranulates in der Kälte wurde die Lösung auf -60°C gekühlt und 9,5 mmol BH_3-THF in 4,77 ml THF zupipettiert.

Nach langsamem Erwärmen auf RT wurde eine NMR-Probe entnommen. Die Reaktionslösung wurde eingeengt (RT/50 Torr). Aus dem Rückstand destillierten bei 50-52°C/10^{-1} Torr 0,3 g (35%) $B(CH_2SiMe_3)_3$ als farblose Flüssigkeit. Lit.: Sdp.: 55-56°C/0,4 Torr [56]. ^{1}H-NMR (Benzol): δ = 0,98 ppm (6H, B-CH_2), 0,12 ppm (27H, Si-CH_3); ^{11}B-NMR (Benzol): δ = 78,9 ppm; Lit.: 78,4 ppm [42].

Versuch 51: Umsetzung von n-Butyllithium mit BH_3-THF

16 mmol BH_3-THF in 9,7 ml THF wurden auf -78°C gekühlt und langsam 16 mmol n-Buthyllithium in 10 ml n-Hexan zupipettiert. Unter kräftigem Rühren wurde die Reaktionsmischung in einer Stunde auf -30°C erwärmt, und eine NMR-Probe entnommen.
Eine Wiederholung der Umsetzung unter Vorlage von 14 mmol n-Butyllithium in 8,75 n-Hexan und Zugabe von 14,0 mmol BH_3-THF in 8,5 ml THF führte zu identischen Ergebnissen.

Versuch 52: Umsetzung von sec.-Butyllithium mit BH_3-THF

16,2 mmol BH_3-THF in 10 ml THF wurden auf -78°C gekühlt und langsam 16,2 mmol sec.-Butyllithium in 19,3 ml Pentan unter kräftigem Rühren zupipettiert. In 1,5 h wurde die Reaktionslösung auf -30°C erwärmt und eine NMR-Probe entnommen.

Versuch 53: Umsetzung von tert.-Butyllithium mit BH_3-THF

14,4 mmol BH_3-THF in 7,24 ml THF wurden auf -70°C gekühlt und 14,4 mmol tert.-Butyllithium in 10 ml Pentan in 0,3 h unter kräftigem Rühren zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde langsam auf -10°C erwärmt, und eine NMR-Probe entnommen.

In der folgenden Tabelle sind die Produktverteilungen bei den einzelnen Umsetzungen zusammengefaßt.

Tabellarische Zusammenstellung der bei den Versuchen 49 - 53 in den Reaktionslösungen anhand der Integration der ^{11}B-Resonanzsiganle bestimmten Produktkonzentrationen:

LiR + BH_3-THF	RBH_3Li	R_2BH_2Li	R_3BHLi	R_4BLi	BH_4Li
R					
Me-	3 %	1 %	---	22 %	74 %
Me_3Si-CH_2-	14 %	---	---	21 %[a]	62 %
n-Butyl[b]	13 %	3 %	---	7 %	77 %
sec.-Butyl[b]	13 %	18 % 12 %[c]	2 %	---	55 %
tert.-Butyl[b]	35 %	6 % 18 %[c]	---	---	41 %

a) $B(CH_2-SiMe_3)_3$;

b) In der Kälte trat Entmischung der beiden Lösungsmittel auf Obere Phase Pentan bzw. n-Hexan, untere Phase THF. Zur Berechnung der tatsächlichen Konzentrationen der Borate in beiden Lösungsmitteln insgesamt wurde näherungsseise davon ausgegangen, daß sich Kohlenwasserstoff und Ether vollständig in zwei Phasen getrennt hatten. Ferner wurde angenommen, daß sich die Gesamtkonzentrationen für die gelösten Produkte proportional zu den Lösungsmittelanteilen verteilen. Mit diesen, stark vereinfachenden Annahmen wurde über die Integrationsdaten und die eingesetzten Molmengen die tatsächlichen Gesamtkonzentrationen der einzelnen Borate in den beiden Phasen insgesamt berechnet. Die Werte aus Versuch 49 bzw. 50 konnten direkt aus einem Spektrum entnommen werden, da keine Phasentrennung der beiden eingesetzten Lösungmittel eintrat.

c) Umgelagerte Produkte (siehe Text).

Versuch 54: Darstellung von Lithium-trimethylsilyl-trihydridoborat, 58

9,0 mmol BH_3-THF in 4,5 ml THF wurden mit 10 ml n-Hexan versetzt und auf -70°C gekühlt. Unter kräftigem Rühren wurden in 0,25 h 9,0 mmol $LiSiMe_3$ in 10 ml n-Hexan zugetropft. Nach Erwärmen auf RT wurde eine NMR-Probe entnommen (^{11}B-NMR-Spektrum in Abb. 5.3). Im Vakuum (RT/10^{-1}Torr) wurde das Lösungsmittelgemisch abgezogen. Das zurückbleibende Öl wurde in 25 ml Et_2O aufgenommen. Nach vergeblichen Kristallisationsversuchen (Kühlung bis auf -78°C), wurde die Etherlösung im Vakuum (100 Torr) auf ca. 1/5tel eingeengt. Unter Zugabe von 10 ml n-Hexan bildete sich in der Kälte ein öliger Feststoff, der nach Abdekantieren der Mutterlauge im Vakuum

(10^{-2} Torr) getrocknet wurde. Insgesamt wurden 1,2 g (56%) 58 · 2 THF als leicht öliger Feststoff erhalten. Weitere Kristallisationsversuche scheiterten.

Analysen: $C_{11}H_{28}BLiO_2Si$ (238,21) ≙ 58 · 2 THF

Bestimmung des hydridischen Wasserstoffes (Töpleranalyse):

Einwaage: 0,253 g (1,062 mmol) 58 · 2 THF

H-Gehalt: 3,44 mmol (ber.: 3,19 mmol) ≙ 8 % Überschuß aufgrund $LiBH_4$-Verunreinigung

Bestimmung des Borgehaltes:

Das Hydrolysat wurde neutralisiert und nach Mannitzugabe mit 0,1 n NaOH zum Neutralpunkt zurücktitriert.

B-Gehalt: 1,075 mmol ≙ 1,012 % d. Th.

IR in THF-Lösung: ν = 2250 cm^{-1} (s); ν = 2230 " (sh); B-H-Valenzschwingung

Versuch 55: Darstellung von Lithium-tris(trimethylsilyl)silyltrihydridoborat, 59

3,30 g (6,43 mmol) $LiSi(SiMe_3)_3$, 46, wurden in 20 ml THF gelöst und auf -60°C gekühlt. 6,44 mmol BH_3-THF in 4,6 ml THF wurden unter kräftigem Rühren zupipettiert. Nach Erwärmen auf RT wurde das Lösungsmittel abkondensiert (RT/1 Torr) und der zurückbleibende Feststoff in Et_2O gelöst. Nach Zugabe von 25 ml n-Hexan wurde bei 100 Torr ein Teil des Lösungsmittels abkondensiert, wobei ein farbloser Feststoff auskristallisierte. Nach Abtrennen der Mutterlauge und erneutem Umkristallisieren in n-Hexan wurden 1,7 g (55%) 59 · 3 THF erhalten.

Analyse: $C_{21}H_{54}BLiO_3Si_4$ (484,80) ≙ 59 · 3 THF

Bestimmung des hydridischen Wasserstoffes (Töpleranalyse):

Einwaage: 0,391 g (0,807 mmol) 59 · 3 THF;

H-Gehalt: 2,47 mmol, ber.: 2,42 mmol.

IR in Nujol: ν = 2285 cm^{-1} (sh); ν = 2255 " (s); B-H-Valenzschwingung

Versuch 56: Darstellung von Lithium-trimethylgermyltrihydridoborat, 60

4,35 g (8,8 mmol) $Hg(GeMe_3)_2$ wurden zusammen mit 0,3 g (43 mmol) Lithiumpulver in 40 ml THF aufgeschlämmt. Die gelbe Lösung verfärbte sich nach 1 Minute unter leichtem Erwärmen dunkelrot.

Die Reaktionsmischung wurde auf -40°C gekühlt und nach ca. 7 Minuten setzte eine Trübung ein. In 0,25 h wurden 17,1 mmol BH_3-THF in 12,1 ml THF unter kräftigem Rühren zugetropft. In 0,75 h wurde die Lösung auf 0°C erwärmt. Eine NMR-Probe belegte die quantitative Umsetzung von $LiGeMe_3$ mit BH_3-THF zu $\underline{\underline{60}}$ neben ca. 10 % $LiBH_4$. Unter stetiger Kühlung wurde die braunrote THF-Lösung von überschüssigem Lithiumpulver und dem entstandenen Hg-Metall abgetrennt. Nach Abziehen des Lösungsmittels (RT/1 Torr) blieb ein brauner Reaktionsbrei zurück, der in 10 ml Et_2O wieder vollständig in Lösung ging. Nach erneutem Einengen im Vakuum (100 Torr) und Zugabe von 25 ml n-Hexan, wurde der unlösliche Teil ($LiBH_4$) abgetrennt und das Filtrat auf -25°C gekühlt. Langsam schied sich ein Öl ab, das bei weiterer Kühlung auf -65°C kristallisierte. Nach zweimaligem Umkristallisieren in n-Hexan (Lösen bei RT, Kristallisieren bei -70°C) wurden nach 8 h Trocknen im HV (10^{-3}Torr) bei max. 0°C 0,91 g (49%) $\underline{\underline{60}}$ • 1 THF, als farbloser, pulvriger Feststoff erhalten. Schmp.: 53°C unter Zersetzung. Obwohl die durchgeführten Elementaranalysen keine befriedigenden Ergebnisse lieferten, konnte $\underline{\underline{60}}$ • 1 THF anhand der spektroskopischen Daten eindeutig charakterisiert werden:

^{11}B-NMR (n-Hexan): δ = 39,8 ppm; Quartett $^1J[^{11}B,^1H]$ = 80 Hz

^{1}H-NMR (n-Hexan): δ = 0,11 ppm; Quartett $^3J[^{11}B,^1H]$ = 1 Hz ($Ge-CH_3$)
δ = -0,45 ppm; " $^1J[^{11}B,^1H]$ = 81 Hz (B-H)
δ = 3,77 ppm; THF ($O-CH_2-$)
Nach Integration der Signalflächen koordiniert 1 THF-Molekül an $\underline{\underline{60}}$.

IR in THF-Lösung: ν = 2255 cm^{-1} (s); B-H-Valenzschwingung

Versuch 57: Darstellung von Lithium-trimethylstannyl-trihydridoborat, $\underline{\underline{61}}$

75 mmol BH_3-THF in 37,5 ml THF wurden auf -50°C gekühlt und unter kräftigem Rühren 75 mmol $LiSnMe_3$ in 50 ml THF, auf -20°C gekühlt, zupipettiert. Die Reaktionsmischung wurde auf RT erwärmt. Die NMR-Probe der Reaktionslösung zeigte die quantitative Bildung des Stannyltrihydridoborates an.

Zur Isolierung wurden 25 ml der Reaktionslösung bei RT/50 Torr auf ca. 1/3tel eingeengt, 10 ml Et_2O zugegeben und das Lösungsmittelgemisch als Azeotrop im Vakuum (1 Torr) abkondensiert. Der

Rückstand wurde in n-Hexan aufgeschlämmt, der unlösliche Teil abgetrennt und das Produkt bei -70°C kristallisiert. Die Mutterlauge wurde abpipettiert und die nadelförmigen Kristalle in Pentan mehrmals gewaschen. Bei -30°C wurde 61 12 h im HV (10^{-3} Torr) getrocknet. Die Ausbeute wurde nicht bestimmt.
Die farblosen Kristalle zerfließen bei RT in inerter Atmosphäre (N_2-Gas) innerhalb weniger Stunden unter Zersetzung.
Rotfärbung deutet die Bildung von Sn(II)-Verbindungen an. Im Vakuum wird Me_3Sn-$SnMe_3$ freigesetzt (Nachweis durch das Massenspektrum). In THF-Lösung bleibt 61 wochenlang bei RT stabil.

$C_7H_{20}BLiOSn$ (256,7) Ber.: C 32,76 H 7,85
61 · 1 THF Gef.: C 33,11 H 7,60

^{1}H-NMR (THF): δ = -0,44 ppm; $^3J[^{119}Sn,^1H]$ = -31,5 Hz ($Sn-CH_3$)
δ = -0,64 ppm; $^2J[^{119}Sn,^1H]$ = 79,6 Hz ($Sn-BH_3$)
$^1H\{^{11}B\}$-Experiment

^{119}Sn-NMR (THF): δ = -27 ppm; Quartett $^1J[^{119}Sn,^{11}B]$ = -545 Hz

IR in THF-Lösung: ν = 2285 cm^{-1} (s); B-H-Valenzschwingung

In NMR-Versuchen wurden Proben der THF-Lösung von 61 mit BH_3-THF, und Olefinen umgesetzt. Es trat keine Reaktion ein. Mit Elektrophilen (Aceton, Ethylacetat, $AlCl_3$ etc.) trat Zersetzung ein.

Versuch 58: Umsetzung von Triethylstannyl-lithium mit BH_3-THF

30,2 mmol Et_3SnLi in 65 ml THF wurden auf -60°C gekühlt und 30,2 mmol BH_3-THF in 18,3 ml THF, auf -20°C gekühlt, zupipettiert. Die Reaktionslösung wurde auf -20°C erwärmt und eine NMR-Probe entnommen.

^{11}B-NMR (THF): δ = -46,8 ppm; (77%) $^1J[^{119}Sn,^{11}B]$ = -520 Hz, 62;
$^1J[^{11}B,^1H]$ = 88,8 Hz;
δ = -43,3 ppm; (16%) Multiplett;
δ = -41,8 ppm; (7%) Quartett ($LiBH_4$);

Die Aufarbeitung wurde wie in Versuch 57 durchgeführt. Ein dabei isolierter Feststoff wurde in Pentan mehrmals umkristallisiert. Die NMR-Spektren der Substanz enthielten jedoch stets Signale für $LiBH_4$ und ein nicht identifizierbares Nebenprodukt ($\delta^{11}B$ =

-43,4 ppm). Eine Analyse wurde daher nicht durchgeführt.

In einem NMR-Versuch wurde zu der THF-Lösung von 62 MeJ zupipettiert. Das ^{11}B-NMR-Spektrum gab Hinweise auf die Bildung von B_5H_9 (-13,2 ppm, $^1J[^{11}B,^{11}B]$= 19 Hz, -52 ppm[169]), $B_3H_8^-$ (-29,8 ppm, $^1J[^{11}B,^1H]$= 33,3 Hz[42]), BH_3-THF neben weiteren Boranen.

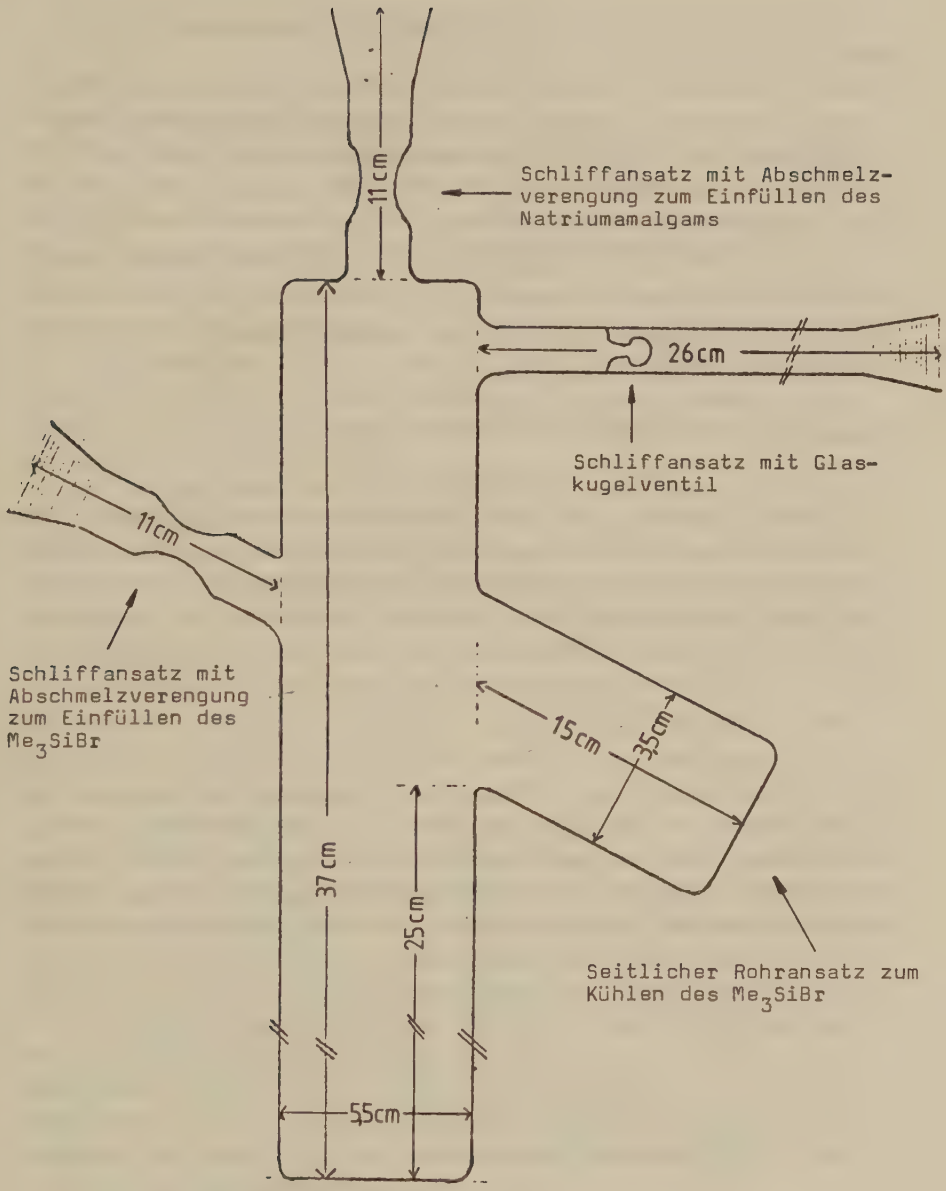
Versuch 59: Umsetzung von Tris(trimethylstannyl)stannyllithium mit BH_3-THF

In einem NMR-Versuch wurde zu einer Lösung von $(Me_3Sn)_3SnLi \cdot 3THF$ in Benzol bei RT etwas BH_3-THF-Lösung zupipettiert.

^{11}B-NMR (Benzol/THF): δ = -43,5 ppm; Quartett $^1J[^{11}B,^1H]$= 89 Hz, $^1J[^{119}Sn,^{11}B]$= -550 Hz, 63.
Daneben waren die Signale für $LiBH_4$ und LiB_3H_8 zu erkennen.

Versuch 60: Darstellung von Bis(trimethylsilyl)quecksilber

In einen ausgeheizten 350 ml Zweihalskolben, an dessen Boden sich ein Auslauf mit Hahn befindet, wurden unter N_2-Schutzgas 1780 g Hg gefüllt und dieses mit einem dünnen Paraffinölfilm überschichtet. In kleinen Stücken wurden 10,68 g (465 mmol) Natrium vorsichtig zugegeben. In heftiger Reaktion und unter kräftigem Erwärmen bildete sich das Natriumamalgam (0,6 Gew.% Na). Nach dem Erkalten füllte man das Amalgam durch den Auslauf am Boden des Kolbens unter N_2-Schutzgas in das ausgeheizte, mit N_2 beschickte Reaktionsrohr (siehe Abbildung). Das überstehende Paraffinöl verblieb im Kolben.
Durch den seitlichen Schliffansatz wurden 101 g (653 mmol) Bromtrimethylsilan in den seitlichen Rohransatz des Reaktionsgefäßes pipettiert und mit fl. N_2 gekühlt. Anschließend wurde das Reaktionsrohr auf 200 Torr evakuiert und die beiden Einfüllstutzen an den dafür vorgesehenen Verengungen abgeschmolzen. Dann wurde die Reaktionsmischung im Dunkeln kräftig geschüttelt. Bereits nach 3-4 Tagen war ein homogener grün-schwarzer Schlamm entstanden. Im weiteren Verlauf der Reaktion schied sich flüssiges Hg-Metall ab und ein grüner Feststoff entstand. Nach der vollstän-



Reaktionsrohr zur Synthese von Bis(trimethylsilyl)quecksilber

digen Abtrennung des Quecksilbers war die Reaktion zu Ende. Das war üblicherweise nach 14 Tagen der Fall.
Unter N_2 Schutzgas zerschlug man das Glaskugelventil und extrahierte das Produkt in mehreren Schritten mit insgesamt 1 l Benzol. Mit n-Hexan wurde nachgewaschen, bis sich nur noch eine schwach grün gefärbte Lösung bildete. Beim Einengen der vereinten organischen Phasen im Vakuum blieb ein Feststoff zurück, der bei 10^{-3}Torr und 60°C sublimierte: 64,3 g (79,9%) $Hg(SiMe_3)_2$.
^{1}H-NMR: δ = 0,23 ppm in n-Hexan.
Die lichtempfindlichen, gelbgrünen Kristalle wurden im Dunkeln bei RT aufbewahrt.

Versuch 61: Darstellung von Trimethylsilyl-lithium, 1

Unter Argon wurden 0,7 g (100 mmol) Lithiumpulver und 10,78 g (31,0 mmol) $Hg(SiMe_3)_2$ in 90 ml n-Hexan bei RT 3 Tage kräftig gerührt. Dann wurde die goldgelbe $LiSiMe_3$/n-Hexan-Lösung von überschüssigem Lithium bzw. Lithiumamalgam abgetrennt.
2 ml der Lösung wurden hydrolisiert und mit 0,1 n HCl neutralisiert. Die Titration ergab einen Gehalt von 0,668 mmol $LiSiMe_3$/ml. 90 ml n-Hexan enthielten demnach 60,1 mmol 97% Silyllithium.
^{1}H-NMR (n-Hexan): δ = 0,18 ppm
Aus der Lösung kristallisierten bei -60°C goldgelbe Kristalle aus, die sich bei Zutritt von Luft spontan entzünden. Die Lösungen von 1 sind dagegen bei RT tagelang stabil. Mit zunehmender Konzentration (max. 1 molar bei RT) wird die Handhabung der Lösung aufgrund gesteigerter Empfindlichkeit erschwert. Es empfiehlt sich daher, die n-Hexan-Menge beim Reaktionsansatz so zu wählen, daß eine ca. 0,7 m Lösung entsteht.

^{13}C-NMR (D_6-Benzol): δ = 4,77 ppm; $^1J[^{29}Si, ^{13}C]$ = -22,6 Hz
15°C $^1J[^{13}C, ^1H]$ = 118,1 Hz
$^3J[^{13}C, ^1H]$ = 3,9 Hz

^{29}Si-NMR (D_6-Benzol): δ = -38,15 ppm;

^{7}Li-, ^{6}Li-NMR (D_6-Benzol): 3,10 ppm;
2,43 ppm; nach Zugabe von THF

Versuch 62: Darstellung von Bis(trimethylgermyl)quecksilber

Die Darstellung von $Hg(GeMe_3)_2$ erfolgte analog zur Darstellung von $Hg(SiMe_3)_2$ (Versuch 60).
25,37 g (128,4 mmol) Me_3GeBr wurden mit 2,95 g (128,4 mmol) Na in 491 g Hg 10 Tage geschüttelt. Nach Extraktion und Kristallisation in n-Hexan wurden 12,92 g (47%) $Hg(GeMe_3)_2$ isoliert.
^{1}H-NMR (n-Hexan): δ = 0,36 ppm; $^3J[^{199}Hg,^1H]$ = 37 Hz;
Die Spaltung mit Lithiumpulver in n-Hexan zur Bildung von $LiGeMe_3$ gelang nicht. Das $Hg(GeMe_3)_2$ zersetzte sich im Laufe von 2 Tagen. Im ^{1}H-NMR-Spektrum trat ein unaufgelöster Signalberg im Bereich zwischen 0,5 und 0 ppm auf. Zur Darstellung des $LiGeMe_3$ wurde daher $Hg(GeMe_3)_2$ in THF mit Lithium umgesetzt und in situ weiter verarbeitet (Versuch 56)[170].

Me_3SnLi und Et_3SnLi wurden durch Umsetzungen von Me_3SnCl und Et_3SnCl mit Lithium in THF nach Literaturangaben dargestellt[55]. $(Me_3Sn)_3SnLi$ wurde aus Me_3SnLi durch Einengen der THF-Lösung und Extraktion des dabei entstehenden Tristannylstannyl-lithiums mit Benzol nach Literaturangabe erhalten[63].

Versuch 63: Darstellung von Tris(trimethylsilyl)silyllithium x 3 THF, 46

10,23 g (31,9 mmol) $(Me_3Si)_4Si$ wurden in 150 ml THF gelöst. 34 mmol LiMe in 35 ml Et_2O wurden zupipettiert und im Vakuum (RT/100 Torr) 1/4tel der Lösungsmittelmenge abkondensiert. Die Reaktion wurde durch viertägiges Rühren bei RT zu Ende geführt. ^{1}H-NMR-Spektren der Reaktionslösung zeigten den Verlauf der Reaktion an. Die rote Reaktionslösung wurde im Vakuum (RT/1 Torr) vollständig eingeengt. Den zurückbleibenden, dunkelorangen, festen Rückstand versetzte man mit 35 ml Et_2O. Aus der klaren Lösung kristallisierte bei -20°C das leicht gelb gefärbte Produkt aus. Nach Trocknen im HV lagen 10,48 g (70%) 46 vor.
Nach zweimaligem Umkristallisieren in etwa 30 ml n-Hexan unter Erwärmen auf max. 60°C wurde hochreines, farbloses 46 · 3 THF (8,8 g (58,5%)) gewonnen.
Die Substanz ist äußerst luft- und feuchtigkeitsempfindlich. In fein verteiltem Zustand entzündet sich 46 spontan an der Luft.

$C_{21}H_{51}LiO_3Si_4$ (470,92) Ber.: C 53,56 H 10,92
Gef.: C 52,66 H 10,78

^{1}H-NMR (Toluol): δ = 0,46 ppm; $^1J[^{13}C,^1H]$ = 119 Hz
(THF): δ = 0,07 ppm;

^{13}C-NMR (D_6-Benzol): δ = 6,9 ppm; $^1J[^{29}Si,^{13}C]$ = -38 Hz
δ = 25,4 ppm; THF
δ = 68,4 ppm; THF

^{29}Si-NMR (D_6-Benzol): δ = -4,5 ppm; $^1J[^{29}Si,^{29}Si]$ = 14 Hz ($SiMe_3$)
δ = -187,4 ppm;

^{7}Li-NMR (D_6-Benzol): δ = 1,28 ppm;

Versuch 64: Darstellung von Methyltris(trimethylsilyl)silylmethan

5 g (10,6 mmol) $LiSi(SiMe_3)_3$, 46, wurden in 20 ml THF gelöst, auf -50°C gekühlt und 0,67 g (5,3 mmol) Me_2SO_4 in 5 ml THF zugetropft. Nach Erwärmen auf RT wurde die Reaktionsmischung 20 h bei 60°C weitergerührt. Anschließend wurde Wasser zugegeben und die organische Phase abgetrennt. Nach Trocknen über Na_2SO_4 wurde das Lösungsmittel abkondensiert und bei 98-99°C/8 Torr das farblose Silan destilliert. 1,7 g (61%) Silan, das bei 35°C schmilzt, wurden isoliert. Lit.: Sdp.: 94-96°C/7 Torr[47].

^{1}H-NMR ($DCCl_3$): δ = 0,15 ppm; $Si(CH_3)_3$
δ = 0,07 ppm; $Si-CH_3$

^{13}C-NMR ($DCCl_3$): δ = 0,49 ppm; $^1J[^{29}Si,^{13}C]$ = 44,1 Hz, $Si(CH_3)_3$
$^1J[^{13}C,^1H]$ = 119,9 Hz
δ = -13,38 ppm; $^1J[^{29}Si,^{13}C]$ = 33 Hz, $Si-CH_3$
$^1J[^{13}C,^1H]$ = 123,5 Hz

^{29}Si-NMR ($DCCl_3$): δ = -11,72 ppm; $^1J[^{29}Si,^{29}Si]$ = 62,14 Hz, $Si(CH_3)_3$
δ = -87,30 ppm; $^1J[^{29}Si,^{29}Si]$ = 64 Hz

9. Zusammenfassung der Ergebnisse

9.1. Bor-Silizium-Verbindungen

Die Untersuchungen zur Darstellung elektronenarmer, nicht resonanzstabilisierter Organobor-Verbindungen mit Bor-Silizium-Bindungen führten zu vertiefter Kenntnis über die Voraussetzungen, die generell die Stabilisierung eines Silylborans ermöglichen. Die gewonnenen Kriterien sollten auch für verwandte Bor-Element-Verbindungen Gültigkeit besitzen.

Zur Synthese der Silylborane wurde die Umsetzung von Silyllithium- mit BX_3-Verbindungen gewählt. Neben der Basizität des Silyl-Anions bestimmte vor allem die Austrittstendenz der borgebundenen Substituenten den Verlauf der Reaktionen.

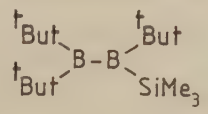
Borane mit schlechten Abgangsgruppen (X = H, Alkyl) bilden mit Silyllithium-Verbindungen stabile Silylborate, vorausgesetzt daß nicht raumfüllende Alkylsubstituenten den Zugang zum zentralen Bor-Atom blockieren (9.1).

$$R_3B + LiSiR'_3 \longrightarrow [R_3B\text{-}SiR'_3]Li \qquad (9.1)$$

R_3B = „H_3B", Me_3B, Et_3B, 9-Me-9-BBN

R' = Me, $SiMe_3$

Die Umsetzungen von Trimethylsilyl-lithium, $\underline{1}$, mit Alkoxyboranen führen zur Substitution der Alkoxygruppen unter Bildung der Organyl(trimethylsilyl)borate (9.2) mit einer beachtenswerten Ausnahme:



$\underline{26}$

$$R_{3-n}B(OMe)_n + n+1\ LiSiMe_3 \longrightarrow n\ LiOMe + [R_{3-n}B(SiMe_3)_{1+n}]Li \qquad (9.2)$$

$\underline{\underline{1}}$ $\qquad\qquad$ $n = 1,2,3;\quad R = Alkyl$

Bei der Umsetzung von Tris(tert.-butyl)methoxydiboran(4) mit $\underline{\underline{1}}$ entsteht quantitativ das Tris(tert.-butyl)-(trimethylsilyl)-diboran(4), $\underline{\underline{26}}$. Dagegen überrascht die leichte Bildung des Lithium-tetrakis(trimethylsilyl)borates, $Li[B(SiMe_3)_4]$, ein Hinweis auf den gegenüber einer tert.-Butyl-Gruppe geringeren sterischen Effekt der Trimethylsilyl-Gruppe - Tri(tert.-butyl)-boran reagiert nur mit kleinen Nucleophilen (LiH, LiMe, NH_3) zu stabilen Addukten[19]. Das schwächer basische Tris(trimethylsilyl)silyl-lithium, $\underline{\underline{46}}$, bildet mit Alkoxyboranen lediglich Addukte.

Die Umsetzung von Alkylhalogenboranen $Hal_{3-n}BR_n$ mit $\underline{\underline{1}}$ führt im Gegensatz zu den elektronenreichen Amino- oder Alkylthioboranen nicht zu den Silylboranen. Vielmehr entstehen methylierte und hydrierte Alkylborane. Im Unterschied zu $\underline{\underline{1}}$ reagiert $\underline{\underline{46}}$ mit Dialkylhalogenboranen bei tiefen Temperaturen spezifisch zu den mäßig stabilen Tris(trimethylsilyl)silyl-dialkylboranen (9.3).

$$R_2B\text{-}Hal + Li[Si(SiMe_3)_3] \xrightarrow[-LiHal]{} R_2B\text{-}Si(SiMe_3)_3 \qquad (9.3)$$

$\underline{\underline{46}}$ $\qquad\qquad$ $R_2B = Me_2B,\ ^tBu_2B,\ 9\text{-BBN}$

$Hal = Cl, Br$

Die Bildung dieser elektronenarmen Silylborane nach (9.3) gibt neben weiteren experimentellen Hinweisen Grund zu der Annahme,

daß auch 1 mit Halogenboranen im ersten Substitutionsschritt eine direkte Bor-Silizium-Bindung knüpft. Das entstehende Silylboran reagiert jedoch bereits bei tiefen Temperaturen unter intra- oder intermolekularer Spaltung der Bor-Silizium-Bindung weiter, wobei die Wechselwirkung zwischen den nucleophilen Methylgruppen der Trimethylsilyl-Einheit mit dem stark Lewis-aciden Bor-Atom ausschlaggebend ist.

Die Ergebnisse aus den Umsetzungen lassen sich wie folgt zusammenfassen:

Sind die Substituenten X gute Abgangsgruppen (X = OR, Hal, F_3CSO_3), so tritt bei der Reaktion von BX_3 mit einem Silyl-Anion Substitution unter Knüpfung einer Bor-Silizium-Bindung ein.

Reagiert die Ausgangsverbindung rascher mit dem Silyl-Anion als das entstehende Silylboran, so unterbleibt die Bildung eines Silylborates (X = Hal, F_3CSO_3).

Die Isolierung eines stabilen Silylborans gelingt, wenn eine der folgenden Bedingungen erfüllt ist

i) Die Acidität des Bor-Atoms ist abgeschächt (z.B. in Aminosilylboranen).

ii) Die Nucleophilie der Silylliganden ist abgeschwächt (hier kann als Beispiel das schon länger bekannte $Cl_2B\text{-}SiCl_3$ genannt werden).

iii) Die Wechselwirkung des aciden Bor-Atoms mit den nucleophilen, am Silizium gebundenen Liganden wird sterisch blockiert (z.B. in Tris(trimethylsilyl)silylboranen und 26).

Reagiert das entstehende Silylboran rascher mit dem eingesetzten Silyl-Anion als die BX_3-Verbindung, so werden Silylborate gebildet (X = OR, SR).

Sind die Substituenten X schlechte Abgangsgruppen (X = H, Alkyl), so bildet das Silyl-Anion mit BX_3 unter einfacher Addition das Borat $Li[X_3B\text{-}SiR_3]$ (gemäß (9.1)). Verhindern sterisch anspruchsvolle Liganden den Zutritt des Silyl-Anions an das Bor-Atom, so unterbleibt eine Reaktion (z.B. bei der Umsetzung von 1 mit 9-^{t}But-9-BBN).

9.2. Organoelement-trihydridoborate

Organoelement-lithium-Verbindungen bilden mit BH_3-THF die Organoelement-trihydridoborate $[R_3E\text{-}BH_3]Li$ (9.4).

$$LiER_3 + BH_3\text{-THF} \longrightarrow Li[R_3E\text{-}BH_3] \cdot n\ THF \qquad (9.4)$$

ER = Me, CH_2SiMe_3, ^{n}But, ^{s}But, ^{t}But
$SiMe_3$, $Si(SiMe_3)_3$
$GeMe_3$
$SnMe_3$, $Sn(SnMe_3)_3$

$Li[Me_3Sn\text{-}BH_3]\cdot$ THF, das erste isolierte Stannylborat, bildet sich quantitativ nach (9.4). Bei den Umsetzungen der Silyl- und Alkyl-Anionen mit BH_3-THF folgen der Addition in zunehmendem Maße Disproportionierungen, die bei der Reaktion von Methyllithium mit BH_3-THF zu $LiBH_4$ und $LiBMe_4$ führen.

9.3. NMR-spektroskopische Untersuchungen

Im Verlauf der Arbeit wurde eine größere Zahl NMR-spektroskopischer Daten von tetrakoordinierten Boraten und Organoelement-Bor-Verbindungen erhalten, die den Anlaß zu einer zusammenfassenden Betrachtung gaben.

Die ^{11}B-chemischen Verschiebungen der bekannten $H_3B\text{-}EMe_n^{(-)}$-Verbindungen (E = Element der IV., V. und VI. Hauptgruppe des PSE) korrelieren mit den Pauling-Elementelektronegativitäten:

$$\delta_{^{11}B} = 28{,}26\ EN_E - 95{,}85 \quad [\text{ppm rel. } BF_3\text{-}OEt_2]$$

Ebenso besteht ein linearer Zusammenhang mit den ^{13}C-chemischen Verschiebungen isoelektronischer Methanderivate, ein Beispiel dafür, daß die kernmagnetische Resonanz eines elektronisch abgesättigten Kerns in annähernd gleicher räumlicher Umgebung allein von der lokalen Ladungsdichte bestimmt wird.
Mit der Korrelation von ^{11}B- und ^{13}C-chemischen Verschiebungen in Lithium-alkylhydridoboraten und isoelektronischen Alkanen wird neben den rein rechnerischen eine experimentelle Methode zur Abschätzung von ^{11}B- bzw. ^{13}C-Resonanzen eröffnet.

$$\delta_{^{13}C} = 1{,}741\,\delta_{^{11}B} + 64{,}71 \quad [\text{ppm rel. TMS}]$$

Eine generelle Anwendung des isoelektronischen Prinzips auf die Gesamtheit der ^{11}B- und ^{13}C-Resonanzen ist nicht möglich, wie eine zusammenfassende Betrachtung verschieden substituierter $EX_4^{(-)}$-Verbindungen (E = B, C; X = H, Alkyl, SiR_3, Hal, OR etc.) zeigt. Der Einfluß der entfernten Ligandensphäre in Alkylboraten wird rein induktiv wirksam. Selbst bei Einführung sterisch anspruchsvoller Alkylsubstituenten am Borat-Atom wird eine gute Korrelation mit der Taftkonstante σ^* beobachtet.

Den extremen Hochfeldverschiebungen der ^{11}B-Resonanzen in Silylboraten stehen extreme Tieffeldverschiebungen in den Silylboranen gegenüber. Zur Erklärung wird angenommen, daß in den vierfachkoordinierten und somit elektronisch abgesättigten Boraten der induktive Einfluß des elektropositiven Siliziums zu einer starken diamagnetischen Abschirmung des Bor-Kerns führt. In den elektronisch unabgesättigten Silylboranen wird dagegen die magnetfeldinduzierte Mischung des elektronischen Grundzustandes mit angereg-

ten Zuständen durch die Promovierungsenergie der Elektronen in der Bor-Silizium-Bindung wirksam.

Die Beträge der Kopplungskonstanten $^{1}J[^{29}Si,^{11}B]$ und $^{1}J[^{119}Sn,^{11}B]$ in den Boraten sind aufgrund des geringeren s-Anteils in der Bor-Element-Bindung um etwa 30 % kleiner als in den bereits NMR-spektroskopisch untersuchten Silyl- und Stannylaminoboranen. Sie liegen bei 50 - 75 Hz für $|^{1}J[^{29}Si,^{11}B]|$ und 520 - 550 Hz für $|^{1}J[^{119}Sn,^{11}B]|$. Das Vorzeichen sollte wie bei den dreifachkoordinierten Silyl- und Stannylboranen negativ sein.

Die Quotienten der reduzierten Kopplungskonstanten $^{1}K[E,^{11}B]$ in der Reihe der $[H_3B\text{-}EMe_3]Li$-Verbindungen stehen in guter Übereinstimmung mit den theoretischen Valenz-s-Elektronendichten der Elemente E (E = C, Si, Sn) und belegen somit, daß der Fermi-Kontakt-Term den dominierenden Kopplungsmechanismus beschreibt.

10. Literaturverzeichnis

1) D.Seyferth und H.P.Kögler, J.Inorg.Nucl.Chem. 15, 99 (1960).
2) A.H.Cowley und H.H.Sisler, J.Amer.Chem.Soc. 82, 501 (1960).
3) D.Seyferth, G.Raab und S.O.Grim, J.Org.Chem. 26, 3034 (1961).
4) G.Höllerer und H.Nöth, a) Angew.Chem. 74, 718 (1962).
b) Chem.Ber. 99, 2197 (1966).
5) E.Amberger und R.Römer, a) Z.Anorg.Allgem.Chem. 345, 1 (1966).
b) Z.Naturforsch. b 23, 559 (1968).
6) D.S.Rustead und W.L.Jolly, Inorg.Chem. 7, 213 (1968).
7) H.Nöth und K.-H.Hermannsdörfer, Angew.Chem. 76, 377 (1964), I.E. 3, 377 (1964).
8) R.Schwerthöffer, Dissertation, Universität München, 1974.
9) J.D.Kennedy, W.McFarlane und B.Wrackmeyer, Inorg.Chem. 15, 1299 (1976).
10) a) K.Niedenzu und E.F.Rothgery, Syn.Inorg.Metal.-Org.Chem. 2, 1 (1972).
b) K.Niedenzu, P.J.Busse, R.H.Herber und E.B.Bradley, J.Organomet.Chem. 52, 297 (1973).
11) E.Hengge und D.Wolfer, Angew.Chem. 85, 304 (1973), I.E. 12, 315 (1973).
12) R.J.Wilcsek, D.S.Matteson und J.G.Douglas, J.C.S. Chem.Comm. 1976, 401.
13) A.G.Massey und D.S.Urch, Proc.Chem.Soc. (London) 1964, 284.
14) a) P.L.Timms, T.C.Ehlert, J.L.Margrave, F.L.Brinkmann, T.C. Farrar und T.D.Coyle, J.Amer.Chem.Soc. 87, 3819 (1965).
b) P.L.Timms, R.W.Kirk, D.L.Smith und W.Airley, J.C.S. Dalton 1972, 1392.
15) H.Vahrenkamp, J.Organomet.Chem. 28, 181 (1971).
16) R.B.Booth und C.A.Kraus, J.Amer.Chem.Soc. 74, 1415 (1952).
17) E.Frankland und B.F.Duppa, Proc.Roy.Soc. (London) Ser. 1859, 568.
18) H.C.Brown und G.W.Kramer, J.Organomet.Chem. 73, 1 (1974).
19) a) T.Taeger, Dissertation, Universität München, 1977.
b) H.Nöth und T.Taeger, J.Organomet.Chem. 142, 281 (1977).
20) H.Bauer, Fortgeschr.Praktikum, Universität München, 1979.
21) H.C.Brown, J.Amer.Chem.Soc. 67, 114 (1945).
22) P.A.McCusker, J.V.Marra und G.F.Hennion, J.Amer.Chem.Soc. 83, 1924 (1961).
23) H.Pommerening, Dissertation, Universität München, 1980.

24) D.R.Armstrong und P.G.Perkins, J.Chem.Soc. A 1969, 1044, Theor.Chem.Acta 15, 413 (1969).
25) a) O.Gropen, E.W.Nielsen und H.M.Seip, J.Mol.Struct. 23, 289 (1974).
b) J.Kroner, D.Nölle, H.Nöth und W.Winterstein, Chem.Ber. 108, 3807 (1975).
26) T.Inoue und T.Mukaiyama, Bull.Chem.Soc.Jpn. 53, 174 (1980).
27) E.I.Negishi, J.Chem.Educ. 52, 159 (1975).
28) H.C.Brown und G.W.Kramer, Heterocycles 7, 487 (1977).
29) H.C.Brown, G.W.Kramer, J.L.Hubbard und S.Krishnamurthy, J.Organomet.Chem. 188, 1 (1980).
30) J.L.Hubbard und G.W.Kramer, J.Organomet.Chem. 156, 81 (1978).
31) Y.Yamamoto, H.Toi, S.-I.Muharashi und I.Moritani, J.Amer.Chem. Soc. 97, 2558 (1975).
32) W.E.Rhine, G.Stucky und S.W.Peterson, J.Amer.Chem.Soc. 97, 6401 (1975).
33) D.R.Dimmel, Ch.A.Wilkie und F.Ramon, J.Org.Chem. 37, 2665 (1972).
34) Van Der Keelen, Q.Volders, H.Van Onckelen und Z.Eeckhaut, Z.Anorg.Allgem.Chem. 338, 106 (1965).
35) H.L.Lewis und T.L.Brown, J.Amer.Chem.Soc. 92, 4664 (1970).
36) H.Bauer, Diplomarbeit, Universität München, 1980.
37) E.B.Smith und C.A.Kraus, J.Amer.Chem.Soc. 73, 2751 (1951).
38) a) H.Fußstetter, Dissertation, Universität München, 1977.
b) H.Fußstetter, R.Kroll und H.Nöth, Chem.Ber. 110, 3829 (1977).
c) H.Fußstetter und H.Nöth, Chem.Ber. 111, 3596 (1978).
39) R.Köster zit. in 38a).
40) A.K.Holliday und N.R.Thompson, J.Chem.Soc. 1960, 2695.
41) D.H.Williams und I.Fleming, "Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie", Thieme-Verlag Stuttgart, 1971.
42) H.Nöth und B.Wrackmeyer, "NMR-Basic Principles and Progress", Bd. 14 (1978), Herausgeber: P.Diehl, E.Fluck und R.Kosfeld, Springer-Verlag Berlin, 1978.
43) R.J.Brotherton, A.L.McCloskey, J.L.Boone und H.M.Manasevit, J.Amer.Chem.Soc. 82, 6245 (1960).
44) N.S.Vyazankin, G.A.Razuvaev und O.A.Kruglaya, Organomet. React. 5, 101 (1975), Herausgeber: E.I.Becker und M.Tsutsui, Wiley-Interscience, 1975.
45) M.Kumada und K.Mimura, zit. in 46).
46) M.Kumada und K.Tamao, "Advances in Organometalic Chemistry" Vol.6, 19, (1968), Academic Press, London-New York.

47) a) H.Gilman, J.M.Holmes und C.L.Smith, Chem.Ind. (London), 1965, 848.
b) H.Gilman und C.L.Smith, J.Organomet.Chem. 14, 91 (1968).
48) H.Gilman und R.A.Tomasi, J.Organomet.Chem. 15, 43 (1968).
49) N.Duffaut, J.Dunogues, R.Calas, J.Gerval, P.Riviere, J.Satge und A.Cazes, J.Organomet.Chem. 149, 57 (1978).
50) A.T.Weibel und J.P.Oliver, J.Organomet.Chem. 57, 313 (1973).
51) P.Koetz, W.E.Becker, P.C.Pinkerton und J.B.Honeycutt, Inorg. Chem. 2, 859 (1963).
52) E.Negishi, M.J.Idacage, K.-W.Chiu, T.Yoshida, A.Abramovitch, M.E.Goettel, A.Silveira jun. und H.D.Bretherick, J.Chem.Soc. Perkin II 1978, 1225.
53) T.N.Mitchell, J.Organomet.Chem. 38, 17 (1972).
54) A.T.Weibel und J.P.Oliver, J.Amer.Chem.Soc. 94, 8590 (1972).
55) W.L.Wells und T.L.Brown, J.Organomet.Chem. 11, 271 (1968).
56) D.Seyferth, J.Amer.Chem.Soc. 81, 1844 (1959).
57) T.Wartik und H.I.Schlesinger, J.Amer.Chem.Soc. 75, 835 (1953).
58) E.Wiberg, J.E.F.Evans und H.Nöth, Z.Naturforsch. 13b, 265 (1958).
59) Z.I.Zakharkin, U.S.S.R. 125548 (1960); C.A. 1960, 14125.
60) P.Binger, G.Benedikt, G.W.Rothermund und R.Köster, Liebigs Ann.Chem. 717, 21 (1968).
61) M.A.Ring und D.M.Ritter, J.Amer.Chem.Soc. 83, 802 (1961).
62) R.J.Thompson und J.L.Davis, Inorg.Chem. 4, 1464 (1965).
63) W.L.Wells und T.L.Brown, J.Organomet.Chem. 11, 271 (1968).
64) N.S.Vyazankin, G.A.Razuvaev, E.N.Gladyshev und S.P.Korneva, J.Organomet.Chem. 7, 353 (1967).
65) E.J.Bulten und J.G.Noltes, J.Organomet.Chem. 29, 516 (1971).
66) H.Sakurai und F.Kondo, J.Organomet.Chem. 92, C46 (1975).
67) W.C.Still, J.Org.Chem. 41, 3063 (1976).
68) R.J.P.Corriu und C.Guerin, J.C.S.Chem.Comm. 1980, 168.
69) E.Wiberg, E.Staude, O.Stecher, H.-J.Andrascheck und L.Kreuzbichler, Angew.Chem. 75, 516 (1963).
70) E.Hengge und N.Holtschmidt, J.Organomet.Chem. 12, P5 (1968).
71) T.F.Schaaf und J.P.Oliver, a) J.Amer.Chem.Soc. 91, 4327 (1969).
b) J.Amer.Chem.Soc. 96, 7593 (1974).

72) T.F.Schaaf, M.D.Glick, W.H.Ilsley und J.P.Oliver, J.Amer.Chem. Soc. 102, 3769 (1980).
73) a) T.Chivers und R.Ram, Can.J.Chem. 55, 2554 (1977).
b) F.Glockling, J.Chem.Res. (S) 1977, 116; (M) 1977, 1201.
74) H.Nöth und B.Wrackmeyer, Chem.Ber. 107, 3070 (1974).
75) A.H.Cowley und M.C.Damasco, J.Amer.Chem.Soc. 93, 6815 (1971).
76) J.R.Durig, B.A.Hudgens und J.D.Odom, Inorg.Chem. 13, 2306 (1974).
77) B.F.Spielvogel und E.F.Rothgery, Chem.Comm. 1966, 765.
78) K.Kinberger und W.Siebert, Z.Naturforsch. 30b, 55 (1975).
79) F.A.Cotton und G.Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry", Chapter 3, Interscience NewYork, 1972.
80) I.R.Van Wazer und J.H.Letcher, "Topics in Phosporous Chemistry", Vol.5, Chapter 3, Interscience New York, 1967.
81) D.C.Mente und J.L.Mills, Inorg.Chem. 14, 1862 (1975).
82) a) R.W.Taft jun., J.Amer.Chem.Soc. 75, 4231 (1953).
b) L.S.Lewitt und M.F.Widing, Prog.Phys.Org.Chem. 12, 119 (1976).
83) P.C.Keller, a) J.Amer.Chem.Soc. 91, 1231 (1969).
b) Inorg.Chem. 10, 2256 (1971).
84) J.B.Stothers, "Carbon-13-Spectroscopy" in Organic Chemistry Vol.24, Ed.: A.T.Blomquist und H.Wassermann, Academic Press New York - London, 1972.
85) L.P.Lindemann und J.Q.Adams, Anal.Chem. 43, 1245 (1971).
86) F.J.Weigert, M.Winokur und J.D.Roberts, J.Amer.Chem.Soc. 90, 1566 (1968).
87) H.Spiesecke und W.G.Schneider, J.Chem.Phys. 35, 722 (1961).
88) W.McFarlane, Proc.Roy.Soc. A 306, 185 (1968).
89) G.Barbarella, P.Dembech, A.Grabesi und A.Fava, Org.Magn.Reson. 8, 108 (1976).
90) H.C.Brown, G.W.Kramer, J.L.Hubbard und S.Krishnamurthy, J.Organomet.Chem. 188, 1 (1980).
91) J.R.Wisemann und H.O.Krabbenhoft, J.Org.Chem. 42, 2240 (1977). H.J.Schneider, M.Lonsdorfer und E.F.Weigand. Org.Magn.Reson. 8, 363 (1976).
92) G.R.Somayajulu, J.R.Kennedy, T.M.Vickrey und B.J.Zwolonski, J.Magn.Reson. 33, 559 (1979).
93) B.Wrackmeyer und W.Biffar, Z.Naturforsch. 34b, 1270 (1979).
94) J.S.Hartmann und G.J.Schrobilgen, Inorg.Chem. 11, 940 (1972).
95) J.R.Berschied jun. und K.F.Purcell, Inorg.Chem. 9, 624 (1970).

96) T.Onak, J.B.Leach, S.Anderson, M.J.Frisch und D.Marynick, J.Magn.Reson. 23, 237 (1976).
97) A.D.Clouse, D.Dodrell, S.B.Kahl und L.J.Todd, J.C.S. Chem.Comm. 1969, 729.
98) C.Schuhmann und H.Dreeskamp, J.Magn.Reson. 3, 204 (1970).
99) M.A.Jensen, J.Organomet.Chem. 11, 423 (1968).
100) R.H.Harris und B.E.Mann, "NMR and the Periodic Table", Academic Press London, New York, San Francisco, 1978.
101) N.F.Ramsey, Phys.Rev. 78, 689 (1950).
102) C.J.Jameson und H.S.Gutowsky, J.Chem.Phys. 40, 1714 (1964).
103) N.F.Ramsey, Phys.Rev. 91, 303 (1953).
104) C.J.Jameson und H.S.Gutowsky, J.Chem.Phys. 51, 2790 (1969).
105) J.A.Pople und D.P.Santry, Mol.Phys. 8, 1 (1964).
106) C.A.Coulson und H.C.Longuett-Higgins, Proc.Roy.Soy.A 191, 39 (1947).
107) J.D.Kennedy und W.McFarlane, a) J.C.S.Chem.Comm. 1974, 983.
b) J.C.S.Dalton 1976, 1219.
108) D.C.Mente und J.L.Mills, Inorg.Chem. 14, 1862 (1975).
109) D.F.Spielvogel und J.M.Purser, a) J.Amer.Chem.Soc. 89, 5294 (1967).
b) J.Amer.Chem.Soc. 93, 4418 (1971).
c) Inorg.Chem. 7, 2156 (1968).
110) C.Rüchardt und H.D.Beckhaus, Angew.Chem. 92, 417 (1980).
111) C.Rüchardt, H.D.Beckhaus und G.Hellmann, Chem.Ber. 111, 72 (1978).
112) S.Brownstein, K.U.Ingold, J.Dunogues und D.Lindsay, J.Amer. Chem.Soc. 99, 2073 (1977).
113) W.H.Flygare und J.Goodismann, J.Chem.Phys. 49, 3122 (1968).
114) G.Engelhardt, R.Radeglia, H.Jancke, E.Lipmaa und M.Mägi, Org.Magn.Reson. 5, 561 (1973).
115) H.Nöth und H.Vahrenkamp, Chem.Ber. 99, 1049 (1966).
116) H.H.Lee, Ph.D.University of Michigan 1970, Diss.Abstr. B 32, 1453 (1971/72).
117) T.Spoormaker und M.J.A.de Bie, Recl.Trav.Chem.Pays-Bas, 97, 135 (1978).

118) H.C.Brown und J.A.Soderquist, J.Org.Chem. 45, 846 (1980).
119) F.W.Wehrli und T.Wirthlin, "Interpretation of Carbon-13-NMR-Spectra" Heyden London 1976.
120) H.Fußstetter, H.Nöth, B.Wrackmeyer und W.McFarlane, Chem.Ber. 110, 3172 (1977).
121) M.D.Beer und R.Grinter, J.Magn.Reson. 31, 187 (1978).
122) H.Watanabe und K.Nagasawa, Inorg.Chem. 6, 1068 (1967).
123) W.J.L.Lehmann, J.Mol.Spectr. 7, 261 (1961).
124) H.A.Bent, Chem.Rev. 61, 275 (1961).
125) B.Wrackmeyer, Progr.NMR-Spectr. 12, 227 (1979).
126) G.Klose, Ann.Phys. Paris 9, 262 (1962).
127) O.Yamamoto und M.Yanagisawa, Org.Magn.Reson. 14, 77 (1980).
128) S.Hartmann und J.M.Miller, Inor.Chem. 13, 1467 (1974).
129) J.D.Kennedy, W.McFarlane, G.S.Pyne und B.Wrackmeyer, J.Chem.Soc. Dalton, 1975, 386.
130) F.J.Weigert und J.D.Roberts, J.Amer.Chem.Soc. 94, 6021 (1972).
131) R.K.Harris und B.J.Kimber, J.Magn.Reson. 17, 174 (1975).
132) W.D.Knight, Solid State Phys. 2, 120 (1956).
133) J.Schraml und J.Bellama, Determinations of Organic Structures by Physical Methods, Vol.6
134) K.G.Sharp, P.A.Sutor, E.A.Williams, J.D.Cargioli, T.C.Farrar und K.Ishibitsu, J.Amer.Chem.Soc. 98, 1977 (1976).
135) H.G.Kuivila, J.L.Considine, R.H.Sarma und R.J.Mynott, J.Organomet.Chem. 111, 179 (1976).
136) J.E.Dubois und M.Carabedian, Org.Magn.Reson. 14, 264 (1980).
137) Handbook of Chemistry and Physics, 55th Ed. CRC-Press 1975.
138) H.Sakurai, Y.Nakadaira, M.Kira und H.Tobita, Tetrahedron Lett. 1980, 3077.
139) R.W.Künz, Helv.Chim.Acta 63, 2054 (1980).
140) H.Nöth, B.Wrackmeyer und W.McFarlane, Chem.Ber. 108, 3831 (1975).
141) W.Becker, W.Beck, H.Nöth und B.Wrackmeyer, Chem.Ber. 105, 2883 (1972).
142) W.Biffar, H.Nöth und H.Pommerening, Angew.Chem. 92, 63 (1980).
143) W.Biffar, H.Nöth, H.Pommerening und B.Wrackmeyer, Chem.Ber. 113, 333 (1980).
144) U.Schuchardt, Dissertation Universität München 1973.

145) H.Nöth und B.Wrackmeyer, Chem.Ber. 106, 1145 (1973).
146) H.Pommerening, unveröffentlicht.
147) W.Biffar,H.Nöth,H.Pommerening,R.Schwerthöffer,W.Storch und B.Wrackmeyer, Chem.Ber. im Druck.
148) L.D.Iroff und K.Mislow, J.Amer.Chem.Soc. 100, 2121 (1978).
149) E.Hengge,G.Bauer und E.Brandstätter, Monatshefte für Chemie 106, 887 (1975.
150) R.Köster,P.Binger und W.Dahlhoff, Synth.Inorg.and Metalorg.Chem. 3, 359 (1973).
151) U.Schöllkopf in Houben-Weyl 13/1 S.103ff "Die Methoden der organischen Chemie" G.Thieme-Verlag Stuttgart 1970, und dort zit. Lit..
152) L.Rösch, Angew.Chem. 89, 497 (1977), I.E. 16, 480 (1977).
153) H.C.Brown,E.F.Knights und C.G.Scouten, J.Amer.Chem.Soc. 96, 7765 (1974).
154) R.Köster und M.A.Graßberger, Liebigs Ann.Chem. 719, 184 (1968).
155) R.H.Cragg, J.P.N.Husband und A.F.Weston, J.C.S. Dalton 1973, 568.
156) E.Wiberg und U.Krüerke, Z.Naturforsch. 8b, 610 (1953).
157) R.L.Merker,und M.J.Scott, J.Organomet.Chem. 4, 98 (1965).
158) C.Tambovsky, Chem.Zentralblatt 134, 13103 (1963).
159) S.G.Shore, J.L.Christ, B.Lockman, J.R.Long und A.D.Coon, J.C.S. 1972, 1123.
160) Modifiziert nach W.Sundermeyer und W.Verbeek, C.A. 68, P2989g 1967; W.Sundermeyer, Angew.Chem. 77, 241 (1965).
161) H.Nöth,H.Schick und W.Meister, J.Organomet.Chem. 1, 401 (1964).
162) H,Nöth und H.Vahrenkamp, J.Organomet.Chem. 11, 399 (1968).
163) H.Gilman und C.L.Smith, J.Organomet.Chem. 8, 245 (1967).
164) R.West und G.A.Gornowicz, J.Organomet.Chem. 28, 25 (1971).
165) H.Schmidbaur und W.Findeiss, Chem.Ber. 99, 2187 (1966).
166) H.Nöth und H.Vahrenkamp, J.Organomet.Chem. 12, 23 (1968).
167) G.E.Coates, J.Chem.Soc. 1950, 3481.
168) H.Gilman und R.L.Harrell, J.Organomet.Chem. 5, 199 (1966).
169) T.Onak, H.Landesmann, R.W.Williams und I.Shapiro, J.Phys.Chem. 63, 1553 (1959).
170) E.H.Brooks, R.J.Cross und F.Glockling, Inorg.Chem.Acta 2, 17 (1968).
171) L.S.Bartell und F.B.Clippard, Inorg.Chem. 9, 2436 (1970).

Anhang

Liste der in den Abschnitten 2. bis 4. mit Zahlen versehenen Verbindungen:

1 $LiSiMe_3$

2 Me_2BBr

3a 9-Cl-9-BBN

3b 9-Br-9-BBN

3c 9-Tfl-9-BBN

4 9-BBN

5 BCl_3

6 $Al(SiMe_3)_3 \cdot Et_2O$

7 $Hg(SiMe_3)_2$

8 $B(OMe)_3$

9 $MeB(OMe)_2$

10 $Me_2B\text{-}OMe$

11 Me_3B

12 Et_3B

13 9-MeS-9-BBN

14 $^tBut_3B$

15 $B(SMe)_3$

16 $^tBut_2B\text{-}SMe$

17 $^tBut_2B\text{-}OMe$

18 $B_2{}^tBut_3(OMe)$

19 $B_2{}^tBut_2(OMe)_2$

20 $Li[B(SiMe_3)_4]$

21 $Li[MeB(SiMe_3)_3]$

22 $Li[Me_2B(SiMe_3)_2]$

23 $Li[Me_3B\text{-}SiMe_3]$

24 $Li[(Me_3Si)_2(9\text{-}BBN)]$

25 $Li[(Me_3Si)_2B(CH_2\text{-}CH_2)_2]$

26 $B_2{}^tBut_3(SiMe_3)$

27 $^tBut_2B\text{-}SiMe_3$

28 $B_2{}^tBut_2(OMe)(SiMe_3)$

29 9-Me-9-BBN

30 9-^{t}But-9-BBN

31 $Li[Me_3B\text{-}SiMe_3]$

32 $Li[Et_3B\text{-}SiMe_3]$

33 $Li[9\text{-}Me\text{-}9\text{-}SiMe_3(9\text{-}BBN)]$

34 $Li[H_2(9\text{-}BBN)]$

35 $Me_3Si\text{-}B(NMe_2)_2$

36 $(Me_3Si)_2B\text{-}NMe_2$

37 $B(NMe_2)_3$

38 $Li[(Me_3Si)_3B\text{-}NMe_2]$

39 $B_2(Me_3Si)_2(NMe_2)_2$

40 $Me_3Si\text{-}B(S\text{-}CH_2)_2$

41 $Me\text{-}B(S\text{-}CH_2)_2$

42 $Me_3Si\text{-}B(OMe)_2$

43 $(Me_3Si)_2B\text{-}OMe$

44a $(Me_3Si)_2B(OMe) \leftarrow HNMe_2$

44b $(Me_3Si)_2B(NMe_2) \leftarrow HOMe$

45 $Me_2B(OMe) \leftarrow HNMe_2$

46 $LiSi(SiMe_3)_3 \cdot 3\ THF$

47 $(Me_3Si)_3Si\text{-}9\text{-}BBN$

48 $(Me_3Si)_3Si\text{-}BMe_2$

49 $(Me_3Si)_3Si\text{-}B{}^tBut_2$

50 $Li[9\text{-}(Me_3Si)_3Si\text{-}9\text{-}Me\ (9\text{-}BBN)]$

51 $Li[(Me_3Si)_3Si\text{-}BMe_3]$

52 $Li[9\text{-}(Me_3Si)_3Si\text{-}9\text{-}H\ (9\text{-}BBN)]$

53 $(Me_3Si)_3Si\text{-}B(NMe_2)_2$

54 $[(Me_3Si)_3Si]_2B\text{-}NMe_2$

55 $[(Me_3Si)_3Si]_2B\text{-}OMe$

D a n k

Allen Kollegen des Arbeitskreises danke ich für die vielen Ratschläge und die hilfreiche Zusammenarbeit.
Im besonderen bin ich den Herren Dr.H.Pommerening, M.Seitz R.Staudigl, Dr.L.Waldmann und Dr.B.Wrackmeyer für die vielen anregenden Diskussionen zu Dank verpflichtet.
Für die Aufnahme zahlreicher NMR-Spektren danke ich neben den oben genannten Herren Frl. A.Sebald und Herrn R.Rurländer.
Herrn F.Bachmann gilt mein besonderer Dank für die Erstellung einer Reihe sehr hilfreicher Rechenprogramme.
Dank gebührt darüber hinaus Frau Ziegleder, Frau Jontczak und Frl. Eichin für die Aufnahme von NMR-Spektren, Frau Hanatschek für die IR-Spektren, Frau Ewald für die Massenspektren sowie Frau Moser und Herrn Schönauer für die Durchführung der Elementaranalysen. Herrn Lenke und Herrn Giesa danke ich für die sorgfältige Erledigung aller glastechnischen Arbeiten, Frl. U.Britzke und Frl. R.Wagner für die Anfertigung einer Reihe von Zeichnungen. Frl. I.Huber sei für ihre wertvolle experimentelle Arbeit gedankt.
Schließlich möchte ich mich besonders bei meiner Frau bedanken, die zusammen mit Frl. R.Ludwig die mühevolle Schreibarbeit erledigte.

Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name:	Werner Biffar	
Geboren:	3. 10. 1951 in Ludwigshafen/Rhein	
Familienstand:	Verheiratet seit 15. 12. 1978 mit meiner Frau Christine, geb. Kirchmayer	
Eltern:	Christian Biffar, Rechtsanwalt Karola Biffar, geb. Biffar	

Schulausbildung:

Volksschule:	April 1957 - März 1961	Pestalozzi-Schule in Frankenthal/Pfalz
Gymnasium:	April 1961 - Juni 1970	Staatl. Gymnasium in Frankenthal/Pfalz
Grundwehrdienst:	Juli 1970 - Oktober 1971	

Studium:

Beginn:	WS 1971/72	Studium der Chemie an der Ludwig-Maximilians-Universität München
Vordiplom:	April 1974	
Hauptdiplom:	April 1976	
Diplomarbeit:	Juli 1976 - April 1977	
Dissertation:	Seit Mai 1977	unter der Anleitung von Herrn Prof.Dr.H.Nöth
Beruf:	Seit Mai 1977	Verwalter einer wissenschaftlichen Assistentenstelle